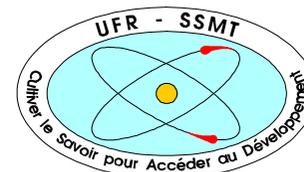


République de Côte d'Ivoire  
Union-Discipline-Travail



Université Félix Houphouët-Boigny

Unité de formation et de recherche



Sciences des Structures  
de la Matière et de Technologie

# **CHIMIE DES MATERIAUX INORGANIQUES**

Présenté par :

**KONAN Koffi Léon**  
Maître de conférences des universités

# INTRODUCTION

❖ **Matériau** : matière de base sélectionnée en raison de propriétés particulières et mise en œuvre pour un usage spécifique.

❖ Quatre grandes familles de matériaux.

- les matériaux métalliques (métaux et alliages),

- les matériaux organiques (matériaux d'origine animale, végétale ou synthétique),

- les matériaux minéraux ou inorganiques (roches, verres),

- les matériaux composites (assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles).

## INTRODUCTION suite

Les matériaux sont caractérisés par un état solide. C'est un état condensé et fixe. Les particules constitutives oscillent autour de positions fixes. L'arrangement des particules intervenant dans la structure du solide peut être désordonné (cas des solides vitreux) ou ordonné (cas des solides cristallisés). **Les propriétés physico-chimiques d'un solide cristallisé ou cristal sont étroitement liées à la nature et à l'arrangement spatial des atomes.**

La science qui se consacre à l'étude des solides cristallisés à l'échelle atomique s'appelle la cristallographie.

# PLAN DU COURS

## **ECUE 1 : La cristallographie**

**Chapitre 1 : Notions de base en cristallographie**

**Chapitre 2 : Structures cristallines**

## **ECUE 2 : Les diagrammes binaires d'équilibre entre phases**

**Chapitre 1 : Notions de base sur les diagrammes binaires d'équilibre entre phases**

**Chapitre 2 : Equilibre liquide - solide**

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 1 : Notions de base en cristallographie

### Introduction

La cristallographie est la science des cristaux. Le mot cristal d'origine grecque (**krustallas**) signifie « solidifié par le froid ».

Les grecs pensaient que le cristal de roche, le quartz, provenait de la transformation de la glace par le froid.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Introduction (suite)

C'est en 1849 qu'Auguste Bravais énonce le postulat qui constitue la base de la cristallographie : « Etant donné un point P, quelconque dans un cristal, il existe dans le milieu, une infinité discrète, illimitée dans les trois directions de l'espace de points, autour desquels l'arrangement de la matière est la même qu'autour du point P » De ce postulat résulte la notion de réseau tridimensionnel cristallin et toutes les propriétés de **symétrie** qui en découlent.

# Chap.1 : Notions de base en cristallographie

## I/ Éléments de symétrie

Les cristallographes classent les cristaux en fonction de leur symétrie à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique.

On appelle **élément de symétrie**, tout élément de géométrie (point, ligne ou plan) transformant une figure  $F$  en une figure **indiscernable**  $F'$ . Un élément homologue d'un point donné de  $F$  sous l'effet d'une opération de symétrie est appelé point équivalent. On distingue **les éléments de symétrie d'orientation** et **les éléments de symétrie de position**.

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### I-1/ Éléments de symétrie d'orientation

Les éléments de symétrie d'orientation décrivent l'ensemble de la géométrie du polyèdre (figure géométrique présentant plusieurs faces) que constitue le cristal macroscopique. Ils régissent les propriétés physiques. Un élément de symétrie d'orientation est un opérateur capable d'amener une figure en coïncidence avec elle-même ; en général un point A occupe après l'opération la position d'un point équivalent B de la même figure.

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### I-1/ Éléments de symétrie d'orientation

La nomenclature de Hermann et Mauguin préconisée par UIC (Union Internationale de Cristallographie) est utilisée bien que les spectroscopistes continuent d'utiliser la nomenclature de Schoenflies.

Les éléments de symétrie d'orientation se divisent en deux catégories :

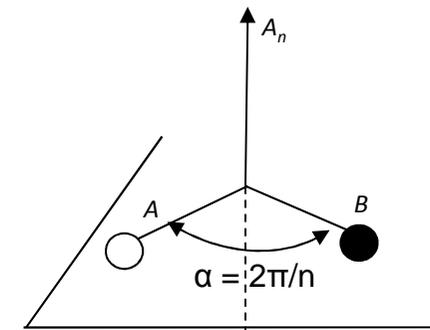
# Chap.1 : Notions de base en cristallographie

## a) Les opérateurs de 1ère espèce ou directs

Ce sont les axes de rotation  $A_n$  qui font correspondre directement la figure avec elle-même. Un axe de rotation d'ordre  $n$  noté  $A_n$  fait correspondre la figure  $F$  avec son image après une rotation d'angle  $\alpha$  tel que  $\alpha = 2\pi/n$ ,  $n$  étant l'ordre de la rotation. Les valeurs de  $n$  sont : 1;2;3;4 et 6. Lorsque  $n=1$ , nous avons l'identité.  $A_5$  a été mis en évidence dans les quasi-cristaux.

### Axes de rotation $A_n$

Ordre 2	→	$A_2$	rotation de	$\alpha = 180^\circ$
Ordre 3	→	$A_3$	rotation de	$\alpha = 120^\circ$
Ordre 4	→	$A_4$	rotation de	$\alpha = 90^\circ$
Ordre 6	→	$A_6$	rotation de	$\alpha = 60^\circ$



Axe de symétrie d'ordre  $n$ . La médiatrice de  $AB$  est un axe  $A_2$ .

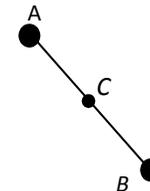
## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### b) Les opérateurs de 2ème espèce ou inverses

Ils sont au nombre de deux :

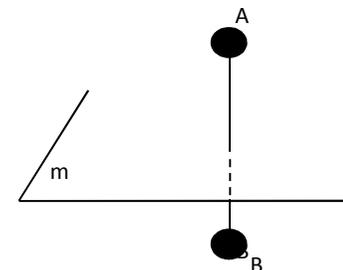
#### - Centre de symétrie

Un centre de symétrie  $C = \bar{1}$  met en coïncidence la figure A et son image B par inversion par rapport à ce point C.



#### - Plan de symétrie m

Un plan de symétrie ou miroir (m) met en coïncidence la figure A et son image B par symétrie par rapport à un plan. On le note  $m_n$  s'il est perpendiculaire à un axe de rotation d'ordre n.

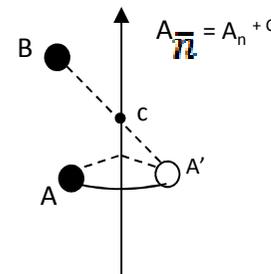


## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

c) Combinaison des éléments de symétrie de 1<sup>ère</sup> espèce avec celui de 2<sup>ème</sup> espèce.

- les axes inverses  $A_{\bar{n}}$  induisent des opérations d'inversion rotatoire

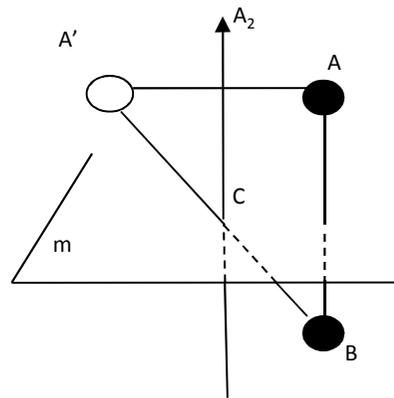
Un axe inverse  $A_{\bar{n}}$  associe la rotation par rapport à un **axe  $A_n$**  qui conduit à un point équivalent fictif  $A'$  et la symétrie par rapport à un **centre de symétrie  $C$**  (qui transforme le point fictif  $A'$  en un point équivalent réel  $B$ ). Ceci sans que  $A_n$  et  $C$  ne soient obligatoirement présents.



## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### - les axes de réflexion $A_n'$ induisent des opérations de réflexion rotatoire

Un axe de réflexion  $A_n'$  associe **une rotation  $A_n$**  (qui conduit à un point-équivalent fictif  $A'$ ) et une réflexion par rapport à **un miroir ( $m$ )** perpendiculaire à l'axe  $A_n$  (qui transforme le point fictif  $A'$  en un point équivalent réel  $B$ ).



## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

**La combinaison de ces éléments de symétrie d'orientation conduit à 32 groupes ponctuels ou classes cristallines.**

Ces 32 groupes ponctuels sont regroupés en 7 polyèdres de référence ou 7 systèmes cristallins.

Un **système cristallin** regroupe tout cristal caractérisé par la présence d'éléments de symétrie minimaux, auxquels peuvent éventuellement s'en ajouter d'autres jusqu'à obtenir la symétrie d'un réseau.

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### Les 7 polyèdres de référence et les 7 systèmes cristallins

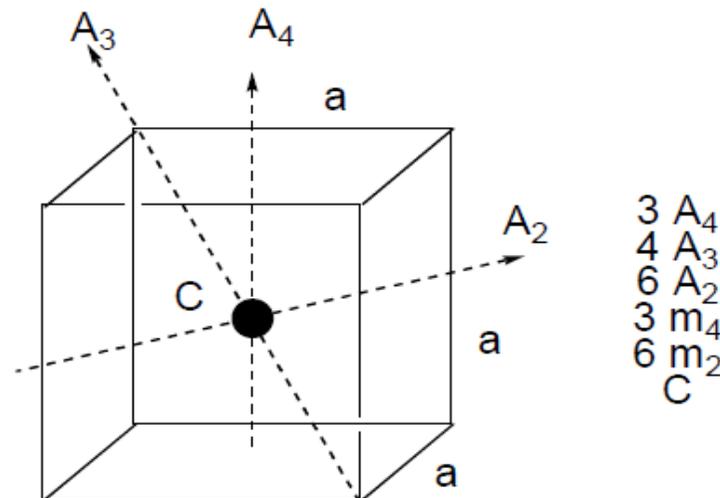
Polyèdre	Système cristallin
Parallélépipède quelconque	Triclinique
Prisme droit à base parallélogramme	Monoclinique
Parallélépipède rectangle	Orthorhombique
Rhomboèdre	Rhomboédrique
Prisme droit à base carrée	Quadratique
Prisme droit à base losange à $2\pi/3$	Hexagonal
Cube	Cubique

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### d) Le degré de symétrie d'un polyèdre

Le degré de symétrie est le nombre total de points équivalents résultant du produit des diverses opérations de symétrie agissant sur une figure. Pour déterminer le degré de symétrie  $N_p$  d'un polyèdre, il suffit de considérer uniquement le centre de symétrie et les axes de symétrie. Pour ces derniers, un de chaque type seulement est considéré.

Par exemple pour un système cubique (cube), on a :



## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### d) Le degré de symétrie d'un polyèdre (suite)

Pour le centre de symétrie et les axes de symétrie, on a :

C ou I :  $n = 2$

A<sub>4</sub> :  $\alpha = 90^\circ$  d'où  $nA_4 = 4 (90^\circ \times 4 = 360^\circ)$

A<sub>3</sub> :  $\alpha = 120^\circ$  d'où  $nA_3 = 3 (120^\circ \times 3 = 360^\circ)$

A<sub>2</sub> :  $\alpha = 180^\circ$  d'où  $nA_2 = 2 (180^\circ \times 2 = 360^\circ)$

Le nombre total de points équivalents  $N_p$  est :

$N_p = n_c \times nA_4 \times nA_3 \times nA_2 = 2 \times 4 \times 3 \times 2 = 48$ . Le degré de symétrie du cube est 48

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### I-2/ Éléments de symétrie de position

La symétrie de position caractérise les opérations qui relient, dans l'espace, les points équivalents entre eux.

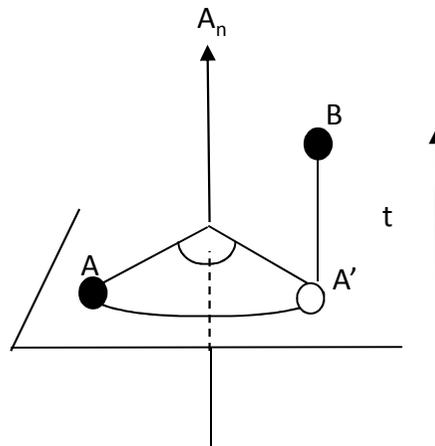
Tous les éléments de symétrie d'orientation rencontrés au niveau de la géométrie du cristal se retrouvent au niveau de la distribution des particules. Pour les figures finies, ce sont les seuls. Pour les figures infinies (cas des cristaux) au niveau macroscopique, il faut ajouter les éléments de symétrie de position.

Les éléments de symétrie de position résultent de l'association aux deux éléments de symétrie d'orientation  $(A_n, m)$  d'une translation de période  $t$ , ainsi :

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### a) Les axes hélicoïdaux

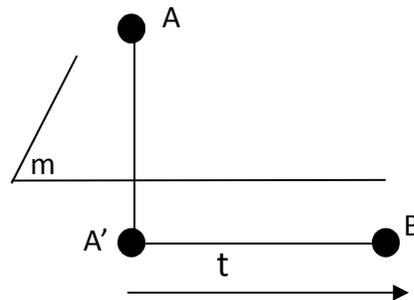
- aux axes de rotation  $A_n$  correspondent **les axes hélicoïdaux**  
 $n_p$  : Ils résultent de la combinaison d'une rotation  $A_n$  et d'une translation du vecteur  $t$  parallèle à  $A_n$ .



## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### b) Les plans de glissement

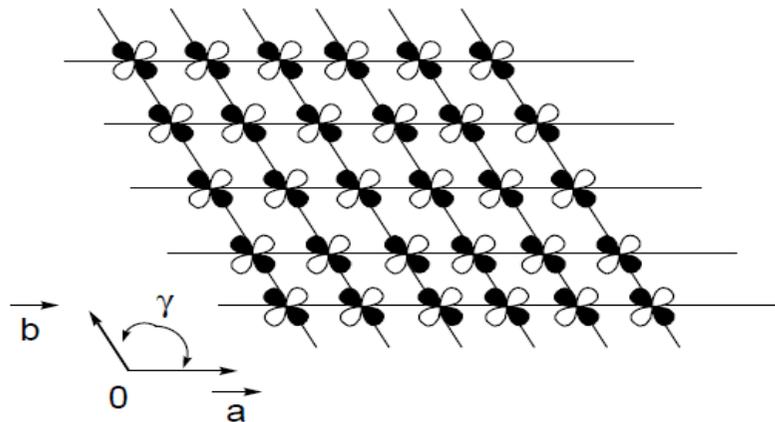
- aux miroirs correspondent **des plans de glissement** : Ils résultent de la combinaison d'une opération de symétrie par rapport à  $m$  suivie d'une translation du vecteur  $t$  parallèle à  $m$  (plans de glissement de type  $n$  et plans de glissement de type  $d$ ).



# Chap.1 : Notions de base en cristallographie

## II/ Le réseau

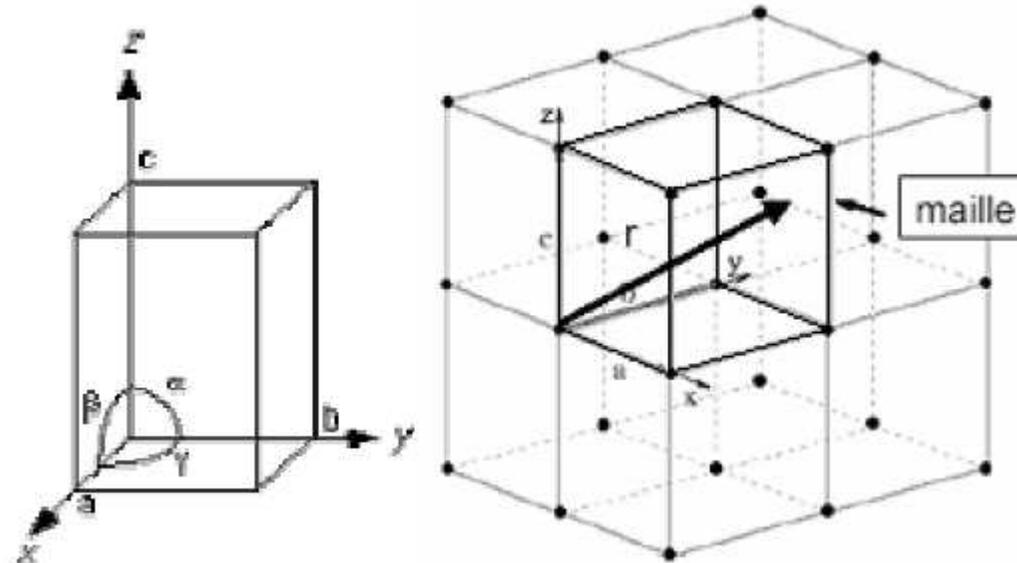
C'est l'ensemble de points (appelés nœuds) répartis d'une façon périodique (ordonnée) suivant 1, 2 ou 3 directions de l'espace. Les points du réseau (nœuds) se déduisent les uns des autres par une translation du vecteur  $\vec{u} = p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}$ . **Un réseau est théoriquement indéfini, ainsi pour le décrire on choisit une unité structurale qui le reproduit par translation.**



## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### III/ La maille élémentaire

On appelle maille élémentaire la structure géométrique la plus simple qui par translation dans les directions de l'espace permet de générer le réseau dans son ensemble. Chaque maille fait donc appel à 6 paramètres : trois longueurs :  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et trois angles :  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$



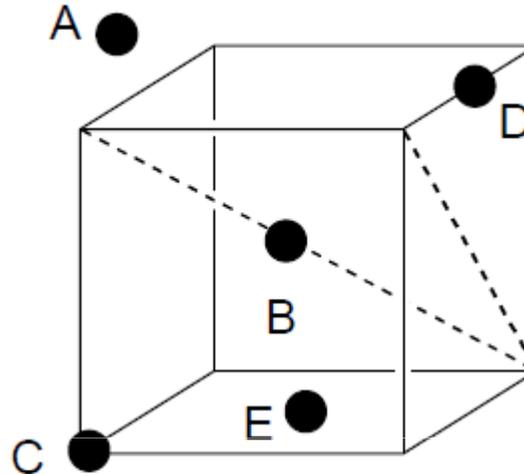
## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### IV/ Le motif de la maille

C'est le nombre de particules propres à la maille élémentaire. Une structure cristalline étant formée de mailles élémentaires identiques mises bout à bout, une particule d'une maille peut appartenir à plusieurs mailles en même temps (d'une seule à huit) suivant sa position dans la maille. La détermination du nombre **Z** de particules propres à la maille considérée appelée **le dénombrement** se fait de la façon suivante :

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### IV/ Le motif de la maille (suite)



- une particule A extérieur à la maille compte pour 0
- une particule B à l'intérieur de la maille compte pour 1
- une particule C au sommet de la maille compte pour  $1/8$
- une particule D sur une arête de la maille compte pour  $1/4$
- une particule E sur une face de la maille compte pour  $1/2$

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### IV/ Le motif de la maille (suite)

- lorsque le motif **Z** est égale à **1**, la maille élémentaire est dite simple. On parle alors de **réseau simple ou primitif** noté (**P**).
- lorsque le motif **Z** est égale à **2**, la maille élémentaire est dite composée. On distingue alors le **réseau centré** noté (**I**) et le **réseau à deux bases centrées** noté (**C**).
- lorsque le motif **Z** est égale à **4**, la maille élémentaire est aussi dite composée. On parle alors de **réseau à faces centrées** noté (**F**).

# Chap.1 : Notions de base en cristallographie

## V/ Les systèmes cristallins et modes de Bravais

### 1) Les systèmes cristallins et leurs caractéristiques

système cristallin	angles	arêtes	Nature de la maille
Triclinique	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Parallélépipède
monoclinique	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Prisme droit base losange
orthorhombique	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	Prisme droit base rectangle
rhomboédrique	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$	Rhomboèdre
quadratique	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$	Prisme droit base carrée
hexagonal	$\alpha = 60^\circ$ $\beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$	Prisme droit base losange
cubique	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$	Cube

### 2) Les différents modes de Bravais

Mode	Simple	centré	Bases centrées	Faces centrées
<b>Symbole</b>	P	I	C (A ou B)	F
<b>Nombre de motif Z</b>	1	2	2	4
<b>Position des nœuds</b>	Sommets	Sommets + centre de la maille	Sommets + centre de 2 faces parallèles	Sommets + centre des faces

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### V/ Les systèmes cristallins et modes de Bravais

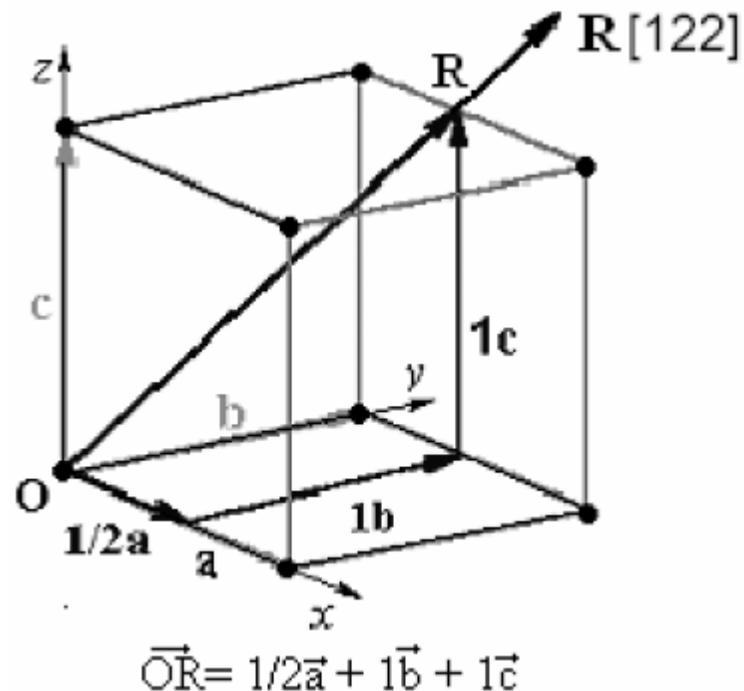
#### 3) Relation entre systèmes cristallins et modes de Bravais

Systemes cristallins	Modes de Bravais
Triclinique	P
Monoclinique	P; C (ou A)
Orthorhombique	P; F; I; C (ou A ou B)
Rhomboédrique	P
Quadratique	P; I
Hexagonal	P
Cubique	P; F; I

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### VI/ La droite cristallographique ou la rangée

C'est toute droite qui contient au moins deux nœuds jusqu'à l'infinie, notée  $[u,v,w]$ .  $u, v, w$  sont les coordonnées du noeud sur les axes  $(x,y,z)$  dans la base  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ . Elles sont des entiers et premiers entre eux.  $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  est un vecteur.



## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### VI/ La droite cristallographique ou la rangée (suite)

Pour chaque droite  $[u,v,w]$ , il y a une infinité de droites parallèles et équidistantes à cette droite. L'ensemble de ces droites appartenant à la famille  $[u,v,w]$  est appelé direction cristallographique.

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### VII/ Plan cristallographique ou plan réticulaire

C'est un plan qui contient au moins 3 nœuds non alignés. Il est noté (hkl). h, k et l sont appelés **les indices de MILLER**. h correspond à la direction x, k à la direction y et l à la direction z. Ce sont les inverses des coordonnées de points sur les axes (x,y,z) dans la base  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ . Ces points représentent les points d'intersection entre le plan qui ne contient pas l'origine du repère et les axes. Si le plan réticulaire est parallèle à un axe alors l'indice de Miller relatif à ce axe est nul.

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### VII/ Plan cristallographique ou plan réticulaire (suite)

Une famille de plan réticulaire est l'ensemble de plans parallèles et équidistants.

La distance entre deux plans successifs dans une même famille est caractéristique de la famille et est appelée distance réticulaire notée  $d_{hkl}$  .

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

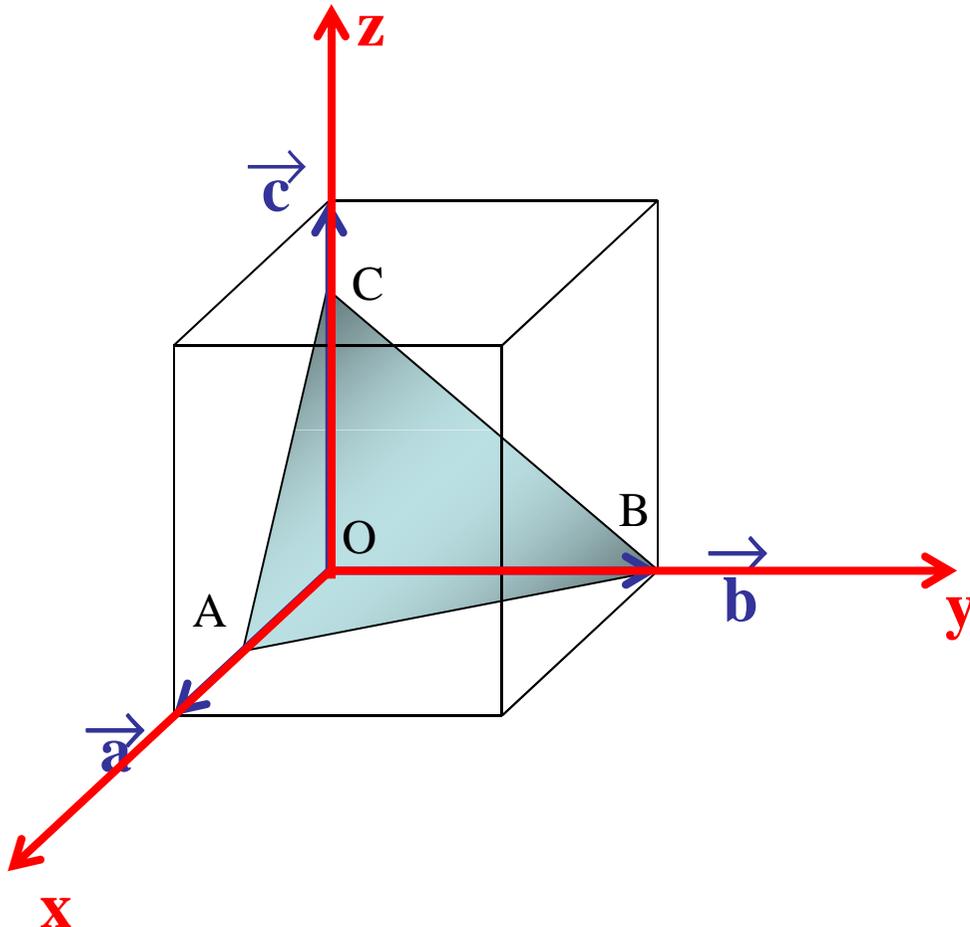
### VII/ Plan cristallographique ou plan réticulaire (suite)

Méthode pour désigner un plan :

- 1) Choisir un repère  $(o,x,y,z)$  dont l'origine n'appartient pas au plan ;
- 2) Exprimer les coordonnées des points d'intersection du plan avec les 3 axes  $(x,y,z)$  dans la base  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  ;
- 3) Prendre l'inverse de ces coordonnées ;
- 4) Ramener ces coordonnées à des valeurs entières, les plus petites possibles ;
- 5) Noter le plan de la façon suivante  $(hkl)$ .

# Chap.1 : Notions de base en cristallographie

## VII/ Plan cristallographique ou plan réticulaire (suite)



$$OA = a/h = 1/2 a \quad h = 2$$

$$OB = b/k = 1 b \quad \Rightarrow k = 1$$

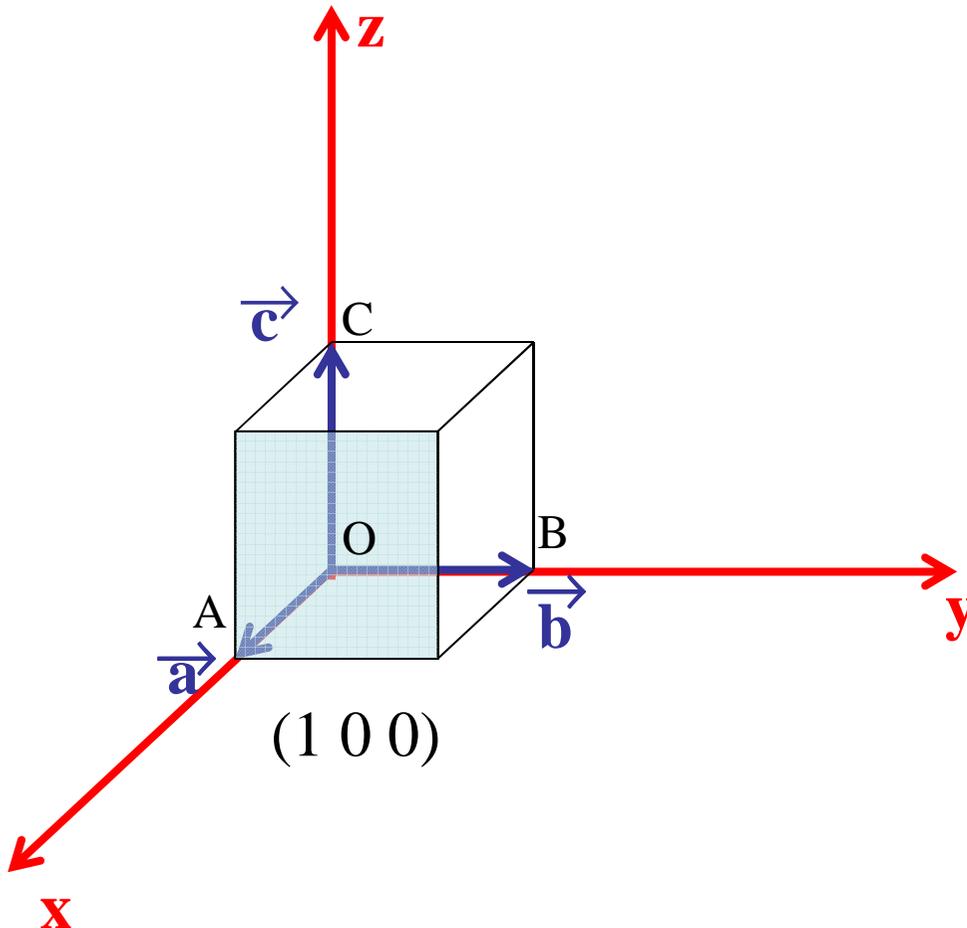
$$OC = c/l = 3/4 c \quad l = 4/3$$

Il faut h, k et l entiers :

$$\Rightarrow (h \ k \ l) = (6 \ 3 \ 4)$$

# Chap.1 : Notions de base en cristallographie

## VII/ Plan cristallographique ou plan réticulaire (suite)



$$OA = a/h = 1 a \quad h = 1$$

$$OB = b/k = \infty \quad \Rightarrow k = 0$$

$$OC = c/l = \infty \quad l = 0$$

Il faut h, k et l entiers :

$$\Rightarrow (h \ k \ l) = (1 \ 0 \ 0)$$

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

La relation entre la distance **réticulaire**  $d_{hkl}$  et les **indices de Miller** pour les différents systèmes, :

– Monoclinique

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac} \cos\beta\right) \frac{1}{\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2}}}$$

– Orthorhombique

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

– Quadratique  
(tetragonal)

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

– Hexagonal

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

– Cubique

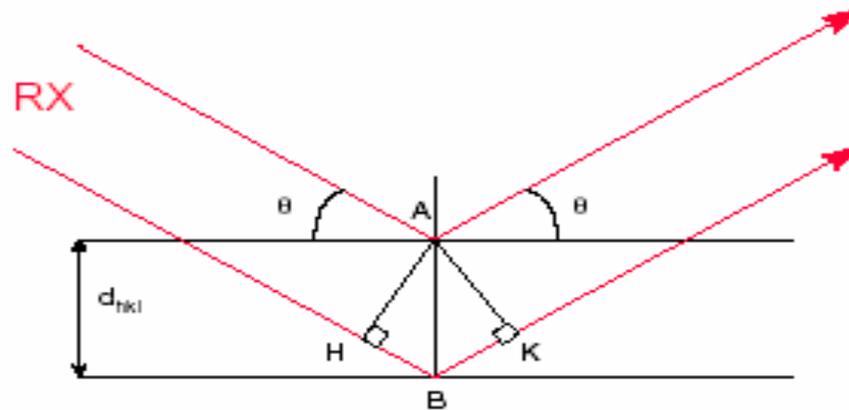
$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### VIII/ Radiocristallographie

L'analyse et l'étude des cristaux (réseau, éléments de symétrie,...) sont faite essentiellement par des techniques utilisant les rayons X dont la longueur d'onde est de même ordre de grandeur que les distances inter atomiques ( $0.5 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 2.5 \text{ \AA}$ ).

Bragg a montré que l'on pouvait considérer la diffraction des rayons X par un solide cristallisé comme une réflexion sur les plans réticulaires. Ces derniers se comportent comme des miroirs vis-à-vis du faisceau incident.



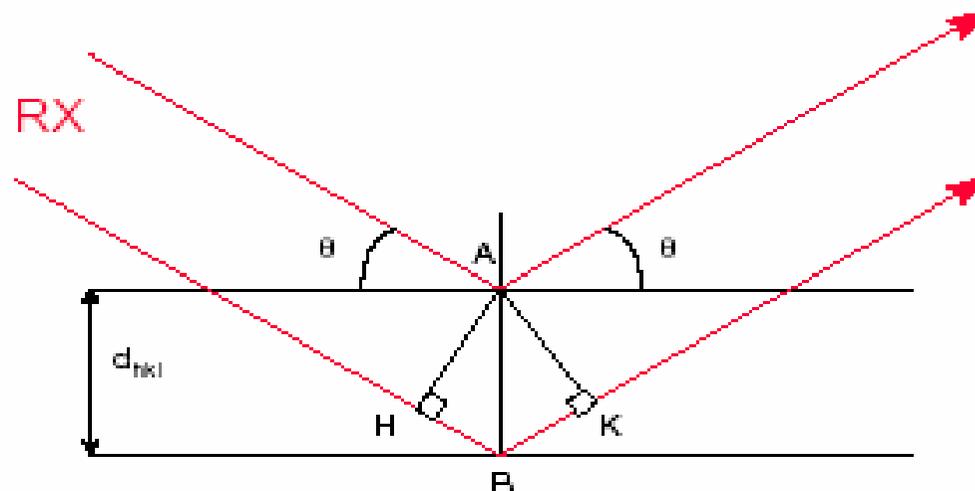
# Chap.1 : Notions de base en cristallographie

## VIII/ Radiocristallographie (suite)

La différence de marche  $\delta$  entre les rayons diffractés par 2 plans réticulaires consécutifs doit être un multiple entier de la longueur d'onde pour que les rayons incidents restent en phase après la diffraction (condition nécessaire pour l'observation d'une intensité diffractée non nulle).

$\delta = HB+BK= 2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$  avec  $n$ , l'ordre de la diffraction.

**$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$**  est la Relation de Bragg avec  $\lambda \leq 2d_{hkl}$

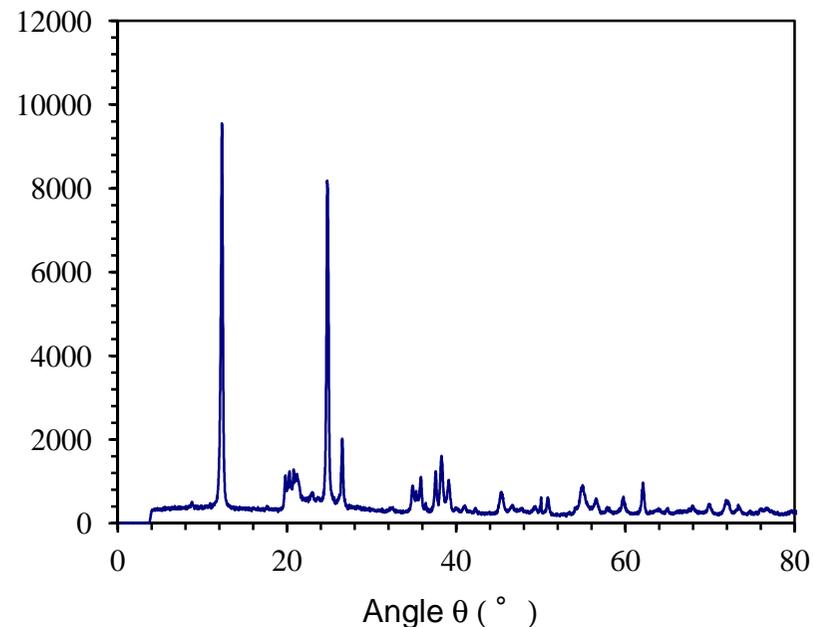


## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### VIII/ Radiocristallographie (suite)

Quand l'angle d'incidence  $\theta$  du faisceau de rayons X (par rapport à une famille de plans réticulaires (hkl) ) vérifie la relation de Bragg, on observe une raie de diffraction qui caractérise cette famille de plans. Le spectre de diffraction X va traduire les propriétés d'organisation du solide.

Exemple de spectre de diffraction X d'un composé cristallisé



## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### IX/ Les conditions de réflexion

- **Mode P** (primitif) : toutes les réflexions sont possibles.  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont quelconques.
- **Mode I** (centré) : les réflexions possibles sont celles pour lesquelles la somme des indices ( $h + k + l$ ) est paire.
- **Mode C** (à bases centrées) : les réflexions possibles sont celles pour lesquelles  $h$  et  $k$  sont de même parité.
- **Mode F** (à faces centrées) : les réflexions possibles sont celles pour lesquelles  $h$ ,  $k$ ,  $l$  sont tous pairs ou tous impairs.

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### X/ Le réseau réciproque

Le réseau réciproque établit une relation de réciprocité entre un réseau imaginaire de points et le réseau réel afin de faciliter les calculs cristallographiques. Les axes du réseau réciproques ( $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ) sont perpendiculaires aux plans principaux ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) du réseau cristallin. L'objet est repéré dans l'espace direct, les phénomènes de diffraction sont localisés dans l'espace réciproque. Le passage entre les 2 espaces se fait à l'aide de la **transformée de Fourier**.

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### X/ Le réseau réciproque (suite)

Un point est repéré dans l'espace objet par un vecteur  $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$  avec  $x, y$  et  $z$  les coordonnées numériques et  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  les vecteurs de bases.

Un point de l'espace réciproque est repéré par un vecteur  $\vec{r}^* = x^*\vec{a}^* + y^*\vec{b}^* + z^*\vec{c}^*$  avec  $\vec{a}^*$  perpendiculaire au plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  ;  $\vec{b}^*$  perpendiculaire au plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  ;  $\vec{c}^*$  perpendiculaire au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

De même  $\vec{a}\vec{b}^* = \vec{a}\vec{c}^* = \vec{b}\vec{a}^* = \vec{b}\vec{c}^* = \vec{c}\vec{a}^* = \vec{c}\vec{b}^* = 0$

et  $\vec{a}\vec{a}^* = \vec{b}\vec{b}^* = \vec{c}\vec{c}^* = 1$

.

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### XI/ Classification des cristaux

Les chimistes basent la classification des cristaux sur la nature des liaisons liant les particules du cristal entre elles. La stabilité des cristaux est due en grande partie à l'énergie réticulaire ou énergie de cohésion du cristal. Théoriquement, c'est l'énergie dégagée lorsque les particules (atomes ; ions ; molécules) passent de l'état gazeux à l'état solide en occupant les différents sites du cristal.

Elle dépend, en partie, de la nature des particules en présence et des liaisons liant ces particules.

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### 1) Les cristaux métalliques

Dans les cristaux métalliques la cohésion entre les particules est assurée par des liaisons métalliques. Ces liaisons résultent de l'interaction coulombienne électrostatique entre les charges négatives des électrons qui constituent le gaz d'électrons du métal et les charges positives des cations métalliques. Ces électrons sont qualifiés de libres et peuvent se déplacer dans tout le cristal, assurant ainsi la bonne conductivité électrique et thermique des métaux.

Exemple : Mg, Al, Fe, Cu

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### 2) Les cristaux covalents

Dans les cristaux covalents la cohésion entre les particules est assurée par des liaisons covalentes. Ces liaisons résultent d'une mise en commun de deux électrons de telle sorte que chaque atome complète sa structure électronique à celle du gaz rare le plus proche (règle de l'octet ou des 18 électrons).

Exemple : C du diamant, C du graphite ; Si

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### 3) Les cristaux ioniques

Dans les cristaux ioniques la cohésion entre les particules est assurée par des liaisons ioniques. Ces liaisons résultent de l'attraction électrostatique entre les ions de charges opposées, qui ont acquis la structure du gaz rare le plus proche. Les répulsions sont à courte distance.

Exemple : CsCl, NaCl, ZnS, CaF<sub>2</sub>

## Chap.1 : Notions de base en cristallographie

### 4) Les cristaux moléculaires

Dans les cristaux moléculaires la cohésion entre les particules provient d'interaction électrostatiques dipôle – dipôle.

Exemple :  $I_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### I/ Quelques définitions

#### 1) Famille cristalline

Une famille cristalline est formée par l'ensemble des matériaux ayant une même structure et présentant une forte analogie des propriétés physiques et chimiques. Chaque famille est en pratique identifiée par le nom (exple : structure diamant, structure blende, structure fluorine) ou par la formule chimique d'un composé type dont la structure sert de référence à tous les autres membres (exple : structure type CsCl, structure type NaCl, structure type ReO<sub>3</sub>).

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### I/ Quelques définitions

#### 2) La coordinence

Dans un réseau supposé infini, une particule  $A_i$  donnée est entourée d'une infinité d'autres particules  $A_j$ . La coordinence de l'atome  $A_i$  exprime le nombre  $x$  de ses premiers voisins. C'est un nombre sans dimension écrit entre crochet  $[x]$ .

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### I/ Quelques définitions

#### 3) La compacité ou taux de remplissage

La compacité mesure le taux d'occupation réel de l'espace par les particules assimilées à des sphères de rayon R. C'est un nombre sans dimension comprise entre 0 et 1.

$\tau = \text{Volume occupé} / \text{volume disponible} = \text{volume des } z \text{ particules propres à la maille} / \text{volume de la maille} = V_1/V_2$

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### I/ Quelques définitions

#### 4) Les sites ou lacunes cristallographiques

Un site cristallographique ou une lacunes cristallographique dans un réseau constitué de sphères de rayon  $R$  est une portion d'espace non occupée.

✓ Lorsque cette portion d'espace non occupée est entourée par 8 particules, on dit qu'on a un site cubique noté C.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### I/ Quelques définitions

#### 4) Les sites cristallographiques ou lacunes

✓ Lorsque cette portion d'espace non occupée est entourée par 6 particules, on dit qu'on a un site octaédrique noté O.

✓ Lorsque cette portion d'espace non occupée est entourée par 4 particules, on dit qu'on a un site tétraédrique noté T.

➤ **Pour qu'une lacune cristallographique soit occupée, les conditions de stabilité de l'édifice cristallin doivent être remplies.**

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### II/ Structures des corps purs simples

Dans les cristaux d'un corps pur simple (Fer, Carbone) toutes les particules sont identiques. Dans ces corps solides deux types de liaisons intramoléculaires sont rencontrés :

- les liaisons métalliques pour les métaux
- les liaisons covalentes pour les non métaux

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### II/ Structures des corps purs simples

#### 1) Structures des métaux

Dans les cristaux métalliques, les liaisons métalliques résultent de l'interaction coulombienne électrostatique entre les charges négatives des électrons qui constituent le gaz d'électrons du métal et les charges positives des cations métalliques.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### II/ Structures des corps purs simples

#### 1) Structures des métaux (suite)

Ces électrons du gaz d'électrons sont qualifiés de libres et peuvent se déplacer dans tout le cristal, assurant ainsi la bonne conductivité électrique et thermique des métaux. Les métaux ont généralement une **structure compacte ou non compacte**. Les atomes constitutifs sont de même nature et assimilés à des sphères incompressibles.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 1) Structures des métaux

#### 1.1) Structures compactes

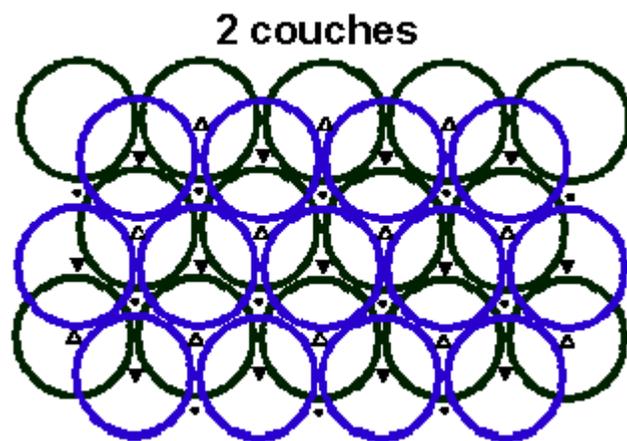
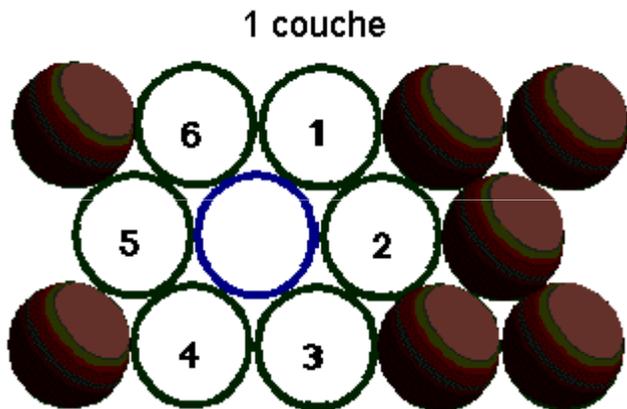
Dans les structures compactes, l'empilement régulier d'atomes identiques se fait selon des couches identiques. Si on assimile un atome à une sphère ou encore à une bille, celle-ci est en contact avec six autres sphères formant un hexagone régulier autour d'elle dans une couche A. Son centre constitue le centre de l'hexagone.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 1) Structures des métaux

#### 1.1) Structures compactes (suite)



**Première couche** : les sphères occupent une partie de l'espace la plus faible possible; l'empilement est compact.

**deuxième couche** : les sphères de cette couche viennent se placer dans les « creux » créés par les sphères de la première couche, situés à la verticale des centres de gravité impairs, G1, G3 et G5.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

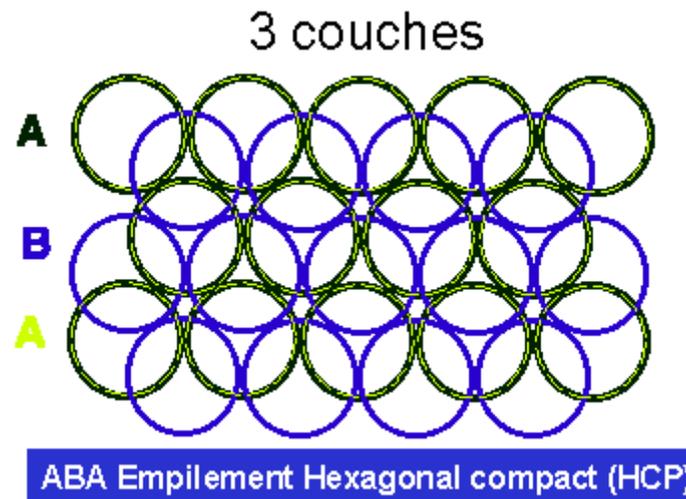
## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 1) Structures des métaux

#### 1.1) Structures compactes (suite)

**Troisième couche** : deux façons d'empiler les sphères de cette couche de manière compacte :

- Cette troisième couche est à la verticale de la première; on a un empilement hexagonal compact (**HC**).



# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

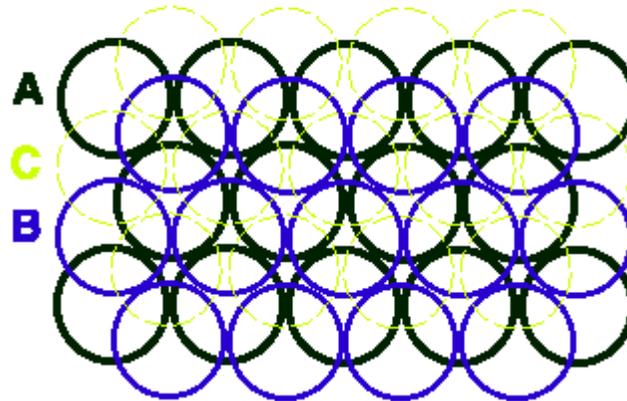
## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 1) Structures des métaux

#### 1.1) Structures compactes (suite)

- ou bien cette troisième couche occupe les sites à la verticale des centres de gravité pairs de la première couche, G2, G4 et G6; on a un empilement cubique à faces centrées (**CFC**).

ABC Empilement Cubique Faces Centrées (CCP)



# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 1.1) Structures compactes

#### a) Structure hexagonale compacte (HC)

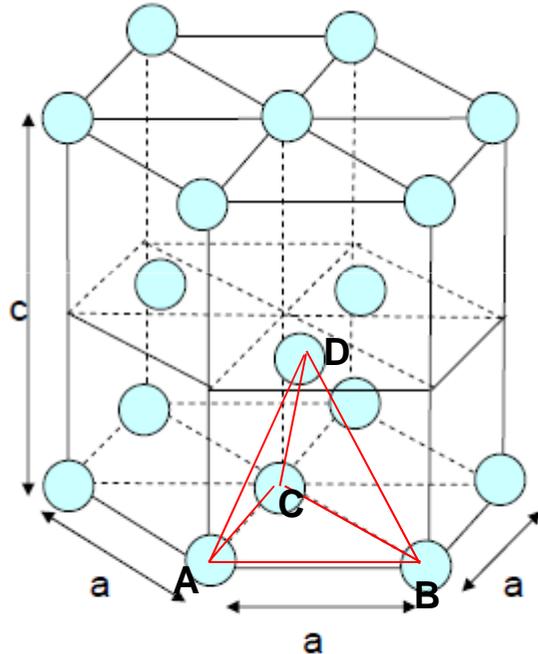
La maille du réseau hexagonal compact est un prisme droit à base hexagonale de côté  $a$ , la hauteur du prisme étant  $C$ . Les particules sont à chaque sommet de la maille, au milieu des deux bases ainsi qu'au centre de trois triangles équilatéraux situés dans le plan médian (occupation d'un triangle sur deux des 6 triangles du plan médian). Exemples de métaux cristallisant dans le système hexagonal compact : Zn ; Mg ; Be ; Ti ; Zr .

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 1.1) Structures compactes

#### a) Structure hexagonale compacte (HC) suite



Nombre d'atomes par maille hexagonale:

1 atome à chaque sommet :  $12 \times 1/6$   
 1 atome au centre des 2 bases :  $2 \times 1/2$   
 3 atomes à  $c/2$  :  $3 \times 1$

= 6 atomes / maille

Calculons la compacité de la maille HC

$$\tau = V1 / V2$$

$V1$  = volume des  $z$  particules propres à la maille

$V1 = Z \times$  volume d'une sphère

$$V1 = 6 \times 4/3 \times \pi R^3 = 8\pi R^3 \text{ or } 2R = a$$

$$V1 = 8\pi a^3/8 = \pi a^3$$

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 1.1) Structures compactes

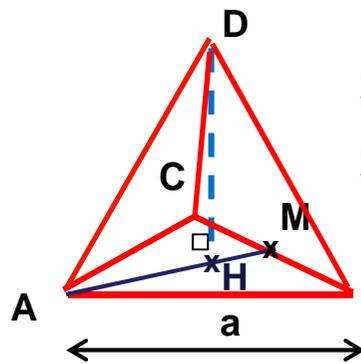
#### a) Structure hexagonale compacte (HC) suite

$V_2 =$  volume de la maille HC =  $S_{\text{base}} \times C$

$V_2 = 6 \times S_{\text{ABC}} \times 2h$  avec  $h = \frac{1}{2} C$

$S_{\text{ABC}} = BC \times AM / 2 = (a \times a \sqrt{3} / 2) / 2 = a^2 \times \sqrt{3} / 4$

$S_{\text{base}} = 6 \times S_{\text{ABC}} = 3 a^2 \times \sqrt{3} / 2$



$h = DH = a \times \sqrt{2} / \sqrt{3}$

$C = 2h = 2 \times a \times \sqrt{2} / \sqrt{3}$

$V_2 = S_{\text{base}} \times C = (3 a^2 \times \sqrt{3} / 2) \times (2 \times a \times \sqrt{2} / \sqrt{3})$

$V_2 = 3a^3 \sqrt{2}$

$\tau = V_1 / V_2 = \pi a^3 / 3a^3 \sqrt{2} = \pi \sqrt{2} / 6$

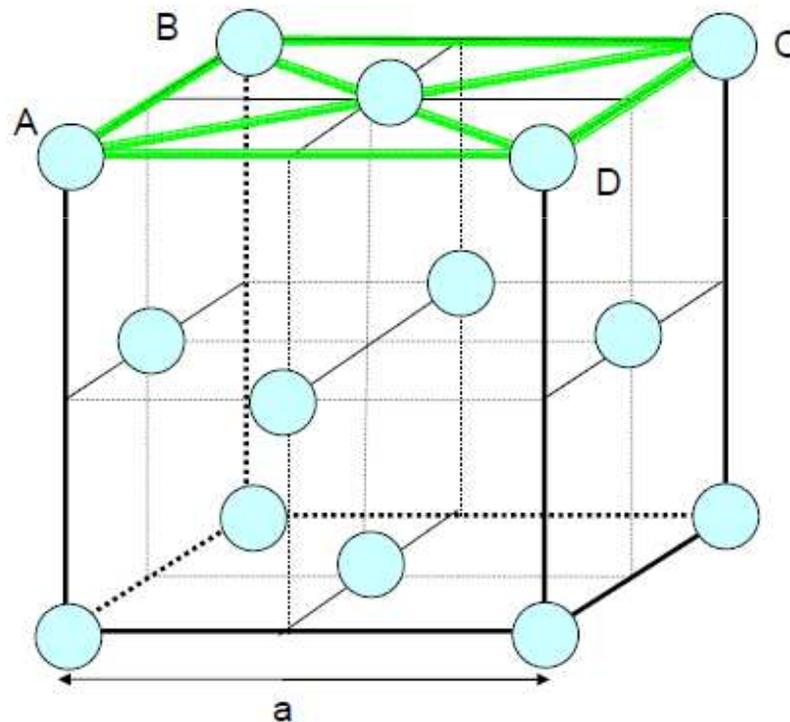
$\tau = 0,74$  ou  $74\%$

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 1.1) Structures compactes (suite)

### b) Structure cubique à faces centrées (CFC)



— Plan de compacité

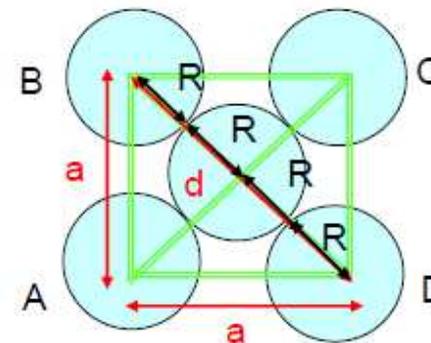
Descriptif

1 atome à chaque sommet :  $8 \times 1/8$   
 1 atome au centre de chaque face  $6 \times 1/2$   
**= 4 atomes / maille**

Paramètre de la maille

a: arête du cube

Relation entre a et R



Dans le plan de compacité, sur la petite diagonale, on a :

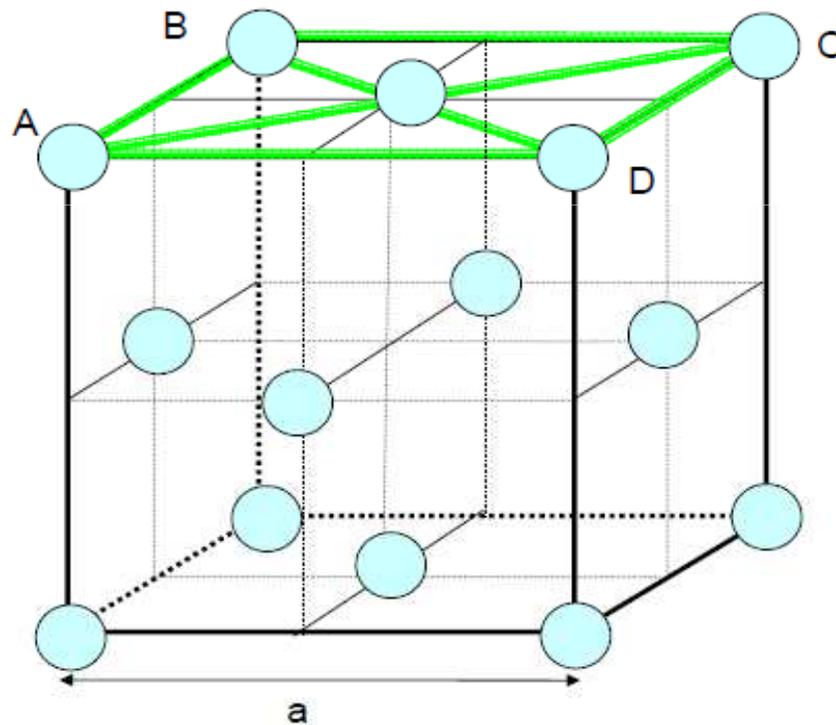
$$4R = a\sqrt{2}$$

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 1.1) Structures compactes (suite)

### b) Structure cubique à faces centrées (CFC) suite



— Plan de compacité

#### Compacité :

$\frac{\text{Volume occupé par tous les atomes}}{\text{Volume de la maille}}$

$\tau = 0,74 = 74\%$   
 soit 26 % de vide

On dit que le système est **COMPACT**

#### Masse volumique :

$$\rho = \frac{N \times M}{N_a \times a^3}$$

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 1.1) Structures compactes (suite)

Dans ces deux réseaux (H.C et C.F.C), on trouve des lacunes (ou sites) tétraédriques (T) et octaédriques (O). Si le réseau contient  $x$  atomes, il y a  $2x$  sites tétraédriques et  $x$  sites octaédriques. La lacune octaédrique est délimitée par trois sphères tangentes d'un plan avec trois autres sphères tangentes d'un plan inférieur ou supérieur. La lacune tétraédrique est délimitée par une sphère d'un plan et trois sphères tangentes d'un plan inférieur ou d'un plan supérieur

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 1.1) Structures compactes (suite)

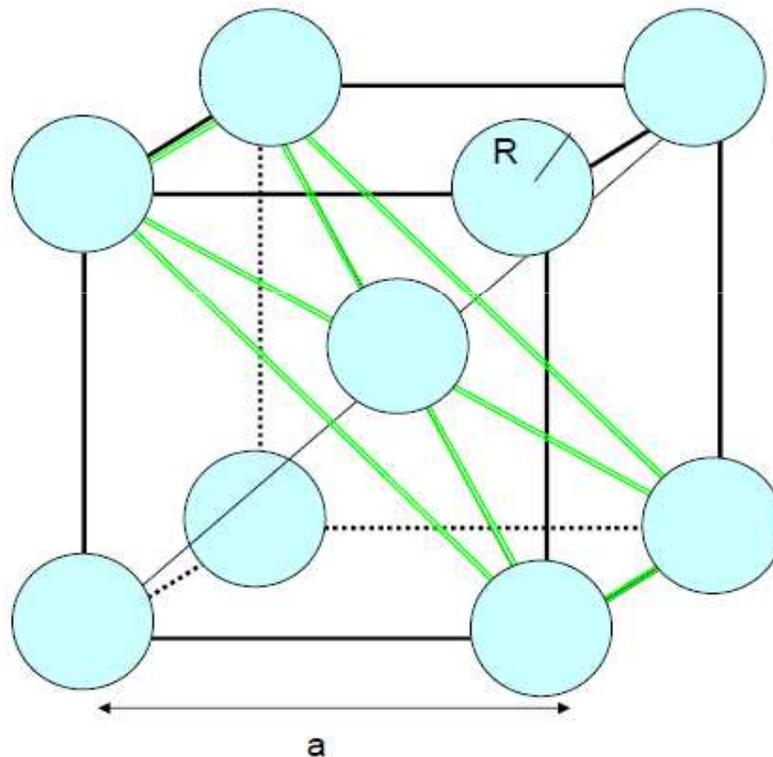
Le nombre de coordination (ou la coordinence) d'un atome est égal au nombre d'atomes voisins avec lesquels il est directement lié. Dans les deux réseaux H.C et C.F.C, une sphère est tangente à : 6 sphères de la même couche, 3 sphères de la couche inférieure, 3 sphères de la couche supérieure.

Donc pour le réseau hexagonal compact et le réseau cubique à faces centrées, le nombre de coordination d'un atome est de 12.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 1.2) Structures non compactes (Cubique centré)



#### Descriptif:

1 atome à chaque sommet :  $8 \times (1/8)$

+ 1 atome au centre du cube :  $+ 1$

**= 2 atomes / maille**

#### Paramètre de la maille

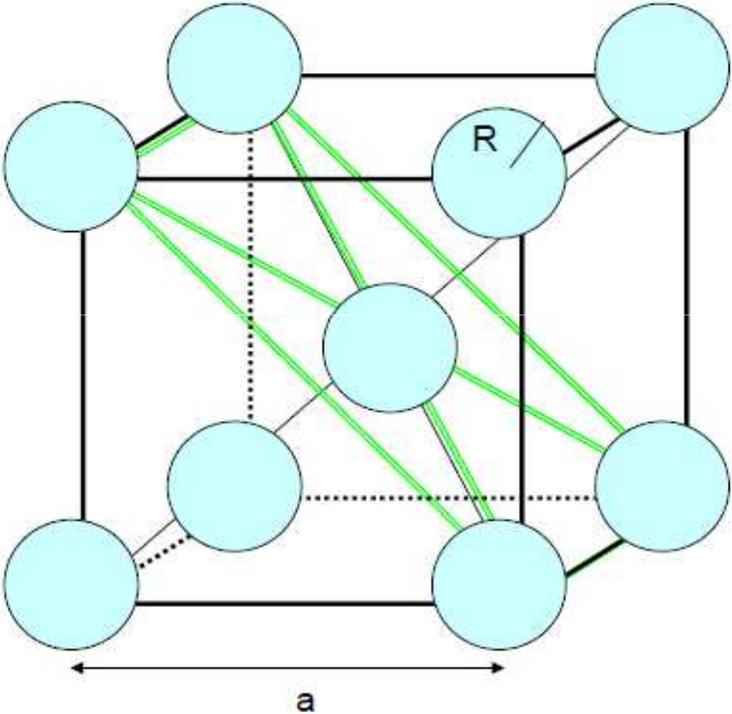
a: arête du cube

 Plan de compacité

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 1.2) Structures non compactes (Cubique centré)



— Plan de compacité

Coordinance :

Nombre de plus proches voisins à égale distance d'un atome donné

8 atomes à  $a \sqrt{3}/2$

Compacité :

Volume occupé par tous les atomes

Volume de la maille

→  $\tau = 0,68 = 68\%$   
 soit 32 % de vide

Masse volumique :

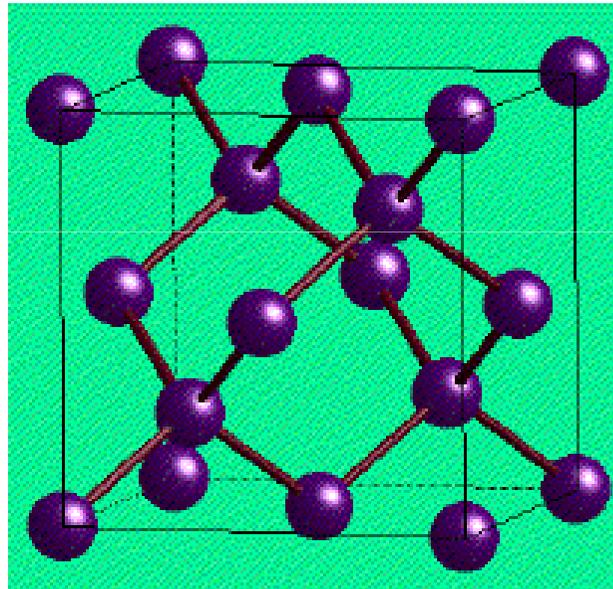
$$\rho = \frac{N \times M}{N_a \times a^3}$$

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 2) Structures des cristaux covalents

#### a) La structure du diamant



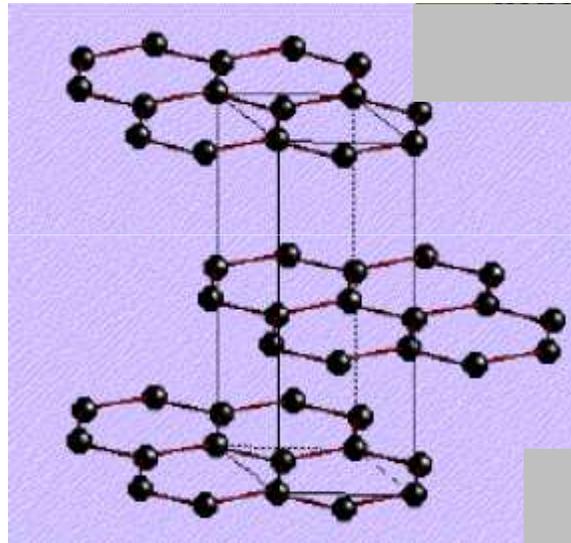
Le réseau est un CFC d'atomes de carbone dans lequel la moitié des sites tétraédriques est occupée. Toutes les liaisons sont équivalentes ( $c-c = 1,54 \text{ \AA}$ ). Le solide est dit isodesmique.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### 2) Structures des cristaux covalents

#### b) La structure du graphite



Le cristal est constitué par un empilement de plans (feuillets) de structure hexagonale, décalés les uns par rapport aux autres. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons de type van der Waals, ce qui est à l'origine du clivage facile du graphite.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### III) Structures des cristaux ioniques binaires non lamellaires

#### III-1) Les conditions de stabilité

- **tangence anion-cation** : les ions, les plus gros (généralement les anions), situés autour d'un ion plus petit, de signe opposé, doivent tous être en contact avec lui.
- **non empiètement des anions entre eux sinon à la limite** : l'empilement des ions tend à être aussi compact que possible sans que la distance entre deux ions puisse être inférieure à la somme de leurs rayons.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### III) Structures des cristaux ioniques binaires non lamellaires

#### III-2) Structures des composés de type AB

Dans ce type de structure ionique, le cation  $A^{x+}$  et l'anion  $B^{x-}$  décrivent deux réseaux de même nature mais décalés l'un par rapport à l'autre, si bien que le cation et l'anion ont le même nombre de coordination et occupent des lacunes de même nature.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### III) Structures des cristaux ioniques binaires non lamellaires

#### III-2) Structures des composés de type AB

Pour décrire ce type de structure, il est nécessaire et suffisant de :

- Décrire le réseau de l'anion et de donner le décalage du réseau du cation ;
- Donner la nature des lacunes occupées par les cations et en déduire le nombre de coordination ;
- Donner les positions occupées par les cations et les anions dans la maille et de faire une représentation schématique.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

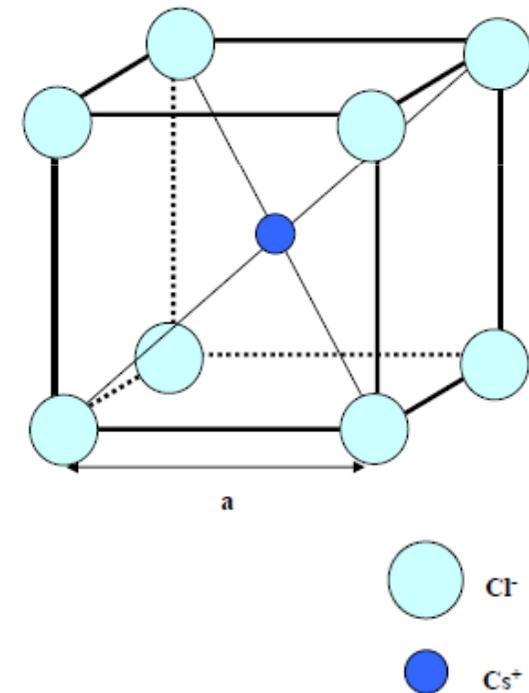
## Chapitre 2 : Structures cristallines

### III-2) Structures des composés de type AB

#### a) Les composés de coordination 8 – 8

##### ✓ type CsCl

Les deux ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Cs}^+$  décrivent deux réseaux cubiques primitifs décalés l'un par rapport à l'autre d'une demi diagonale du cube. Les ions  $\text{Cs}^+$  occupent les lacunes cubiques du réseau  $\text{Cl}^-$  et vis versa d'où la coordination 8 de chacun des ions



# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

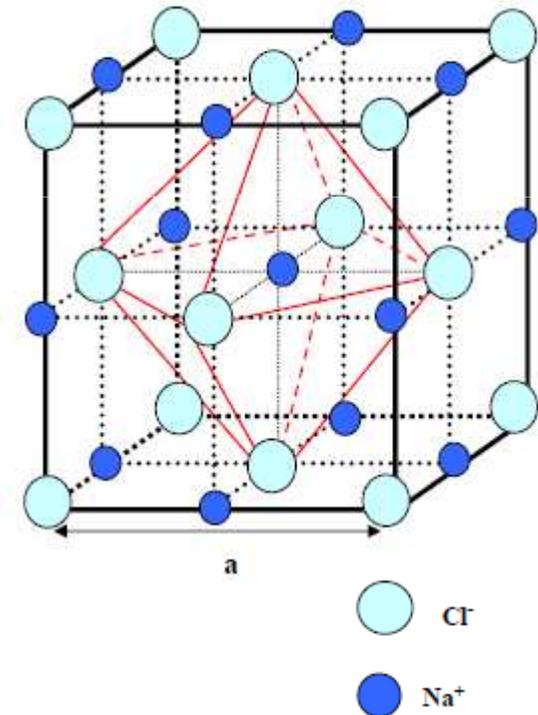
## Chapitre 2 : Structures cristallines

### III-2) Structures des composés de type AB

#### b) Les composés de coordination 6 – 6

##### ✓ type NaCl

Les deux ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$  décrivent deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'une demi arête du cube. Les ions  $\text{Na}^+$  occupent les lacunes octaédriques du réseau des ions  $\text{Cl}^-$  et vis versa d'où chaque ion a une coordination de 6.



# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

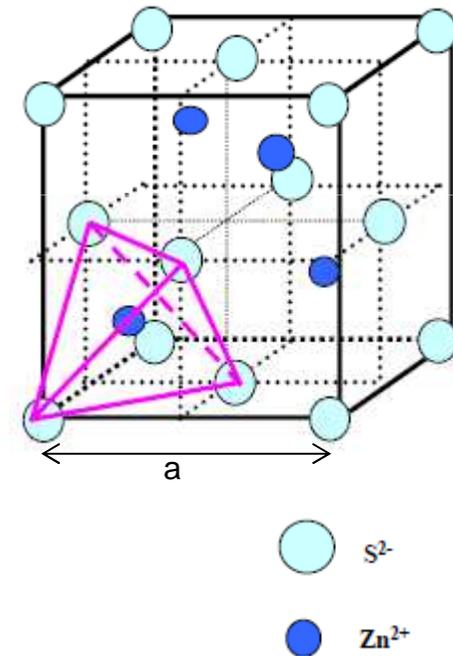
## Chapitre 2 : Structures cristallines

### III-2) Structures des composés de type AB

#### c) Les composés de coordination 4 – 4

##### ✓ type Blende ZnS

Les ions  $S^{2-}$  et  $Zn^{2+}$  décrivent deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un  $\frac{1}{4}$  de la diagonale de la maille cubique à faces centrées. Les ions  $Zn^{2+}$  occupent les lacunes tétraédriques du réseau des ions  $S^{2-}$  et vis versa d'où chaque ion a une coordination de 4.



# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### III-2) Structures des composés de type AB

#### c) Les composés de coordination 4 – 4

##### ✓ type würtzite ZnS

La würtzite est une variété allotropique du sulfure de zinc. Les deux ions  $S^{2-}$  et  $Zn^{2+}$  décrivent deux réseaux hexagonaux compacts décalés l'un par rapport à l'autre de  $3/8$  de la hauteur C de l'hexagone. La maille du réseau des ions  $Zn^{2+}$  est un prisme droit à base hexagonale. On constate que chaque ion se trouve dans un site tétraédrique, d'où la coordinence 4.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

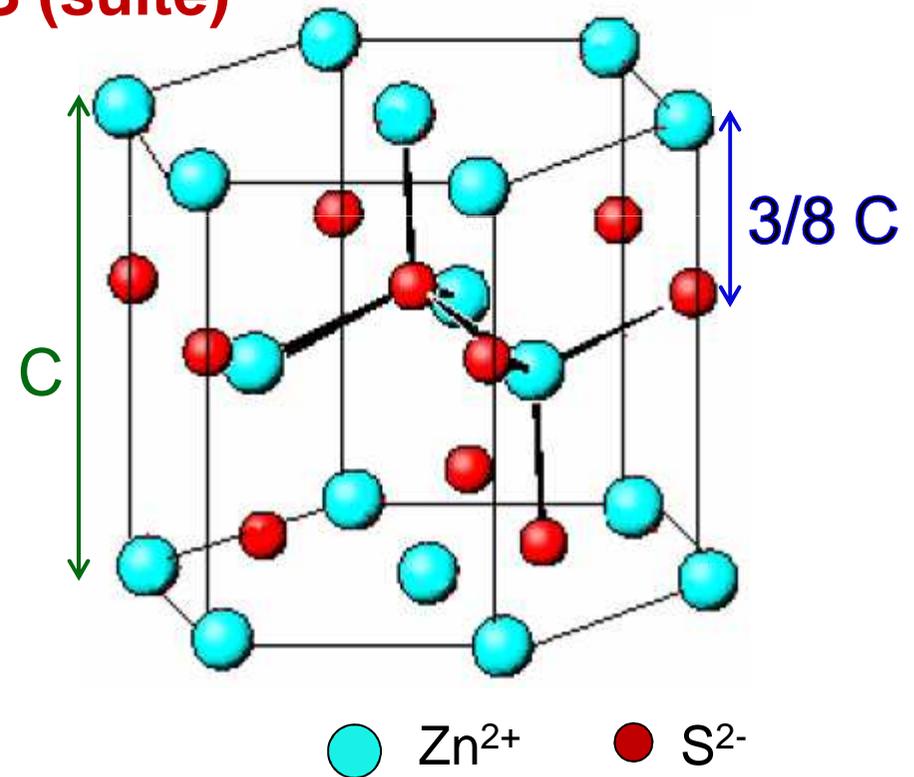
### III-2) Structures des composés de type AB

#### c) Les composés de coordination 4 – 4

##### ✓ type würtzite ZnS (suite)

Les ions  $Zn^{2+}$  sont aux sommets, aux centres de chaque base et aux centres de 3 triangles équilatéraux sur 6 du plan médian d'un prisme droit à base hexagonale.

Les ions  $S^{2-}$  sont sur les arêtes latérales et dans la maille définie par les ions  $Zn^{2+}$ .



# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### III-3) Structures des composés de type AB<sub>2</sub>

Dans ce type de structure, le cation et l'anion ne décrivent pas des réseaux de même type. Et du fait de la formule AB<sub>2</sub>, ils n'ont pas le même nombre de coordination ( $n_{A^{2x+}} = 2n_{B^{x-}}$ ), d'où ils occupent des lacunes de nature différente. Si bien que pour chaque type de structure, on peut donner deux descriptions : selon que l'on considère le réseau de l'anion ou celui du cation.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

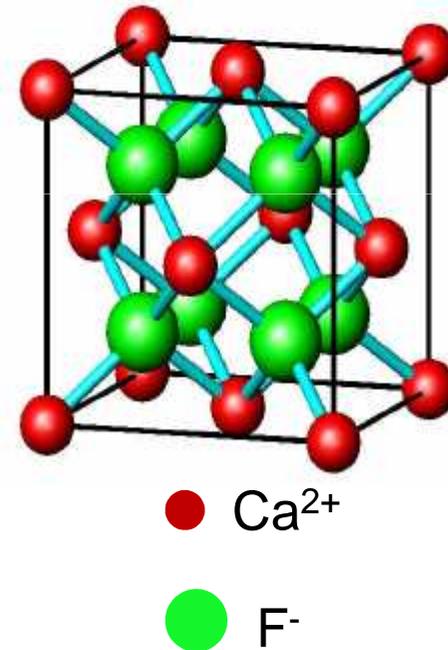
## Chapitre 2 : Structures cristallines

### III-3) Structures des composés de type AB<sub>2</sub>

#### a) Les composés de coordination 8 – 4

##### ✓ type fluorine CaF<sub>2</sub>

Le réseau des cations Ca<sup>2+</sup> est cubique à faces centrées (CFC) et les ions F<sup>-</sup> occupent toutes les lacunes tétraédriques, c'est-à-dire, le centre des 8 petits cubes fractionnant la maille CFC. Ainsi les ions F<sup>-</sup> ont une coordination de 4.



# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

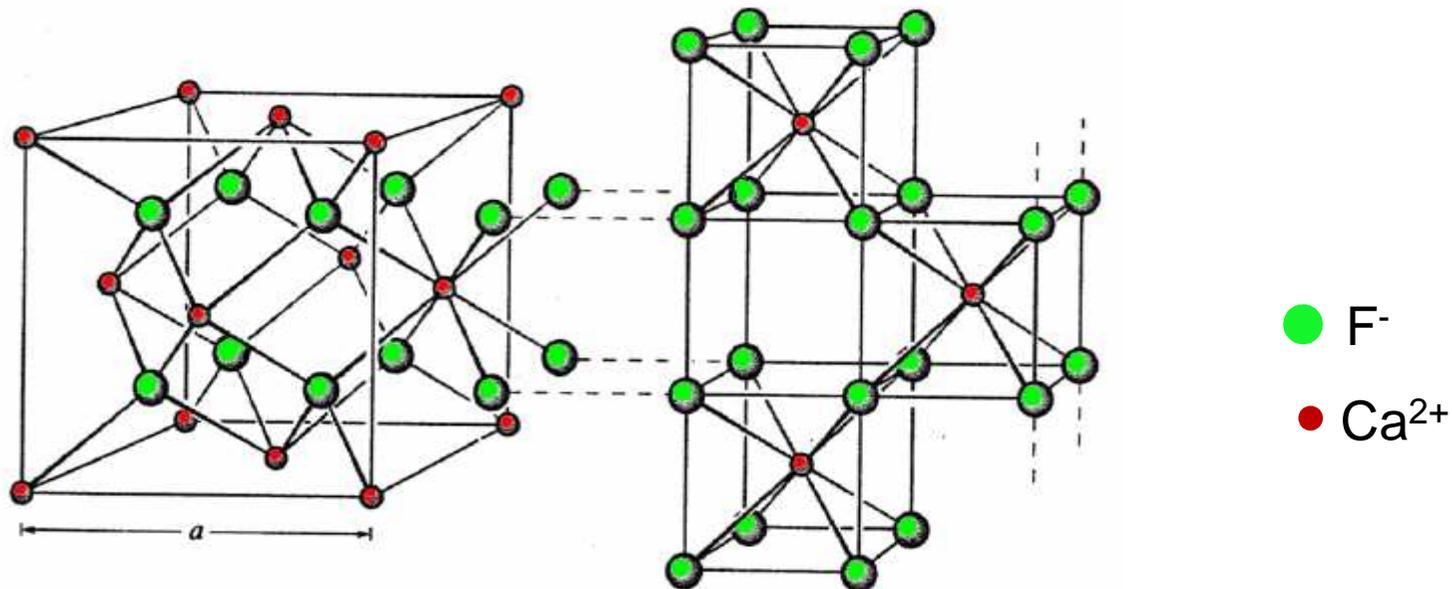
## Chapitre 2 : Structures cristallines

### III-3) Structures des composés de type AB<sub>2</sub>

#### a) Les composés de coordination 8 – 4

##### ✓ type fluorine CaF<sub>2</sub> (suite)

Le réseau des anions F<sup>-</sup> est cubique primitif et une maille sur deux contient un ion Ca<sup>2+</sup> en son centre. Donc les ions Ca<sup>2+</sup> sont dans une lacune cubique et ont la coordination 8.



# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### III-3) Structures des composés de type AB<sub>2</sub>

#### ➤ Les composés type anti-fluorine

Li<sub>2</sub>O a une structure analogue à CaF<sub>2</sub> mais les rôles de l'anion et du cation sont inversés. O<sup>2-</sup> prend la place de Ca<sup>2+</sup> et décrit un réseau CFC. Li<sup>+</sup> prend la place de F<sup>-</sup> et décrit un réseau cubique primitif. C'est la structure type anti fluorine de coordination 4 – 8.

.

# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

### III-3) Structures des composés de type AB<sub>2</sub>

#### b) Les composés de coordination 4 – 2

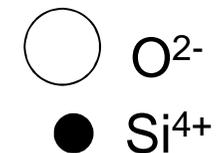
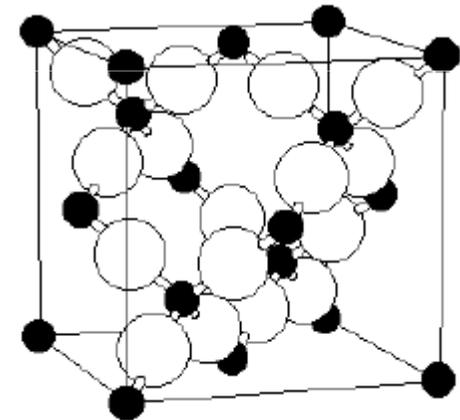
##### ✓ type cristobalite $\beta$ SiO<sub>2</sub>

C'est un minéral composé de dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>)

❖ Les ions Si<sup>4+</sup> sont aux sommets et aux centres des faces du cube d'arête  $a$ , puis aux centres d'un petit cube sur deux.

Le cube d'arête  $a$  pouvant être subdivisé en 8 petits cubes d'arête  $a/2$

❖ Les ions O<sup>2-</sup> sont à mi distance entre Si<sup>4+</sup> du centre d'un petit cube d'arête  $a/2$  et ceux des sommets du tétraèdre.



# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

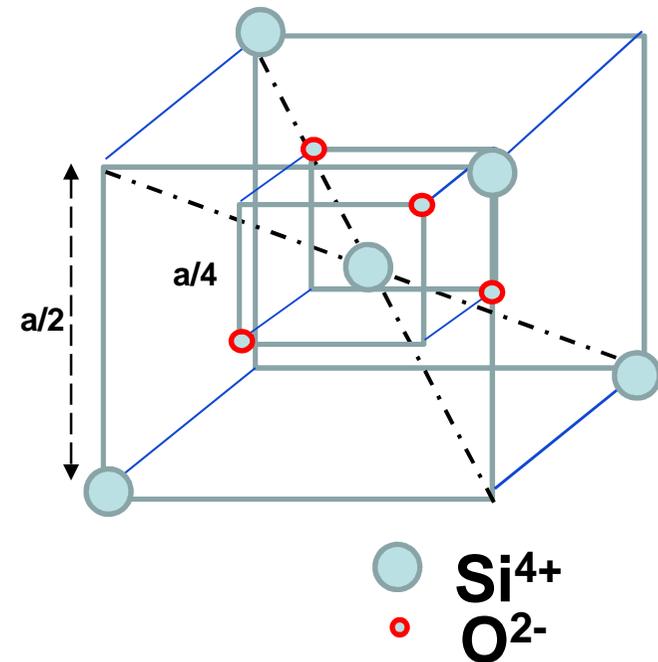
## Chapitre 2 : Structures cristallines

### III-3) Structures des composés de type AB<sub>2</sub>

#### b) Les composés de coordination 4 – 2

#### ✓ type cristobalite $\beta$ SiO<sub>2</sub>

Le tétraèdre formé par les ions O<sup>2-</sup> entourant le cation Si<sup>4+</sup> peut être inscrit dans un cube, plus petit, d'arête  $a/4$ .



# ECUE 1 : LA CRISTALLOCHIMIE

## Chapitre 2 : Structures cristallines

L'étude des structures cristallines doit prendre en compte les étapes suivantes :

- ✓ Description des réseaux des anions et des cations
- ✓ Dénombrement (détermination du nombre de motif par maille)
- ✓ Conditions de stabilité (considérer le réseaux des anions)
- ✓ Rapport des rayons ioniques  $r_a/r_c$  ( $r^-/r^+$ )
- ✓ Détermination de la compacité ou taux de compacité

# PLAN DU COURS

## **ECUE 1 : La cristallographie**

Chapitre 1 : Notions de base en cristallographie

Chapitre 2 : Structures cristallines

## **ECUE 2 : Les diagrammes binaires d'équilibre entre phases**

**Chapitre 1 : Notions de base sur les diagrammes binaires d'équilibre entre phases**

**Chapitre 2 : Equilibre liquide - solide**

# **ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES**

## **Chapitre 1 : Notions de base sur les diagrammes binaires d'équilibre entre phases**

### **I) Généralités**

#### **1) Système**

**Partie de l'univers au sein de laquelle s'effectue la transformation étudiée.**

## ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

- **système ouvert** : Il peut échanger de la matière et de l'énergie avec l'extérieur.
- **système fermé** : Il peut échanger de l'énergie avec l'extérieur mais pas de la matière.
- **système isolé** : Il ne peut échanger avec l'extérieur ni énergie ni matière.

# ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

## 2) Variables d'état

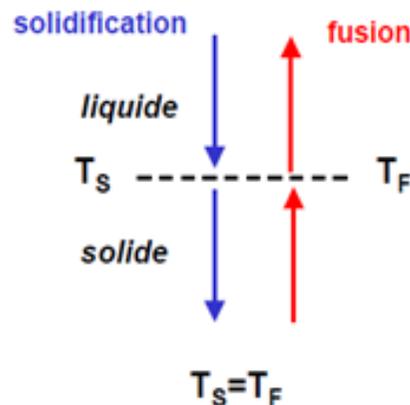
Variables thermodynamiques **mesurables** qui **définissent l'état du système** et qui ne **dépendent que de l'état macroscopique** de ce système.

Pour un système physico-chimique, ce sont par exemple la masse, la quantité de matière, le volume, la pression, la température, les concentrations, les pressions partielles, etc...

## ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

### 3) Composant

Corps pur chimiquement défini. Il peut être un élément simple ou un corps composé de plusieurs éléments dans les proportions fixes. Dans tous les cas, un composant ou corps pur possède une température de fusion ( $T_f$ ) ou de solidification ( $T_s$ ) fixe.

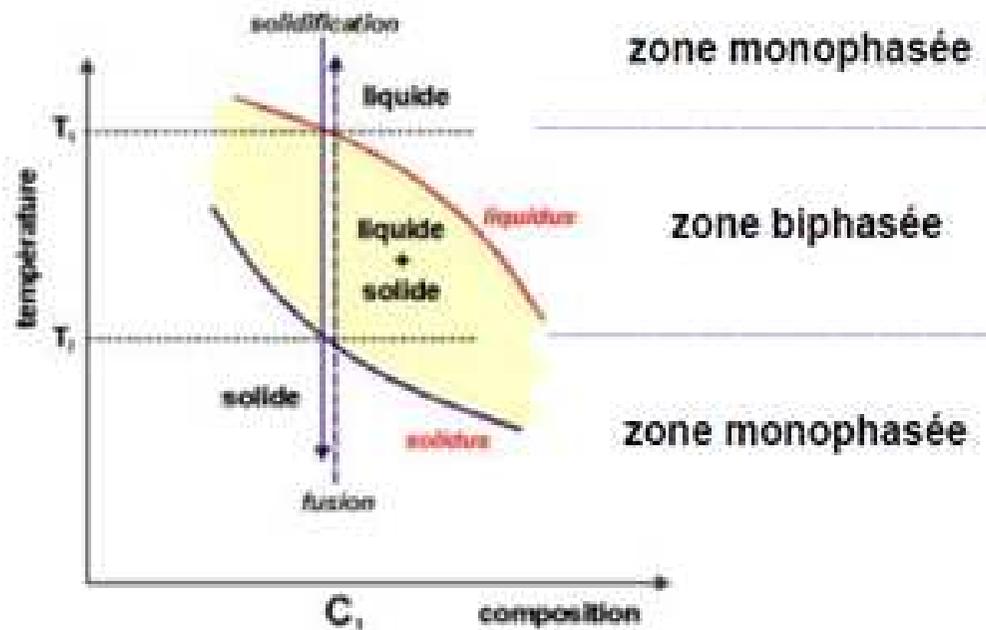


Dans notre cas le système est constitué de deux corps purs A et B d'où le terme diagramme binaire.

## ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

### 4) Un alliage

- Un alliage est un corps solide que l'on obtient en fondant ensemble deux ou plusieurs corps purs et qu'on laisse refroidir ensuite par un traitement approprié.



## **ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES**

### **5) Liquidus**

- Lieu des points de début de solidification lors du refroidissement ou de fin de liquéfaction lors du chauffage. Au dessus du liquidus, tout est liquide.

### **6) Solidus**

- Lieu des points de début de liquéfaction lors du chauffage ou de fin de solidification lors du refroidissement. En dessous du solidus, tout est solide.

**Entre le liquidus et le solidus, les deux phases solide et liquide coexistent dans des proportions bien définies.**

# ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

## 7) Phase

Région ou ensemble de régions d'un corps qui est caractérisé par une structure et par un arrangement atomique identiques : c'est une partie homogène d'un corps.

## ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

### 8) Règle de phase

Dans un système donné, il existe un nombre limité de variables que l'on peut choisir arbitrairement.

A l'équilibre, le nombre  $V$  de variables indépendantes est fixé par l'équation de Gibbs.

$$V = N + P - \varphi$$

$N$  = nombre de composants ou constituants indépendants

$P$  = nombre de facteurs physiques (Température et pression) pouvant rompre un équilibre

$\varphi$  = nombre de phases en présence

## ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

### 8) Règle de phase

➤ Dans le cas d'un système binaire, le nombre de constituants indépendants  $N = 2$

➤ Dans le cas présent, c'est un équilibre entre liquide et solide. Ce sont des états condensés qui sont incompressibles. L'influence de la pression est donc négligeable. Seule la température intervient d'où  $P = 1$

Le nombre de variables indépendants  $v$  est :

$$V = 2 + 1 - \varphi = 3 - \varphi$$

## ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

### 8) Règle de phase

- Si  $\varphi = 1$ ,  $V = 3 - 1 = 2$  : le système est dit bivariant. On peut faire varier légèrement à la fois la température et la composition sans qu'il y ait rupture d'équilibre.
- Si  $\varphi = 2$ ,  $V = 3 - 2 = 1$  : le système est dit monovariant. Si on choisit la température alors la composition est fixée. Si on choisit la composition, la température est déterminée.

## ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

### 8) Règle de phase

- Si  $\varphi = 3$ ,  $V = 3 - 3 = 0$  : le système est dit invariant. Nous ne pouvons choisir aucun paramètre : la température et la composition sont fixées. Ces équilibres se font à température fixe le long d'un palier sur lequel trois points représentent la composition des trois phases.

# ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

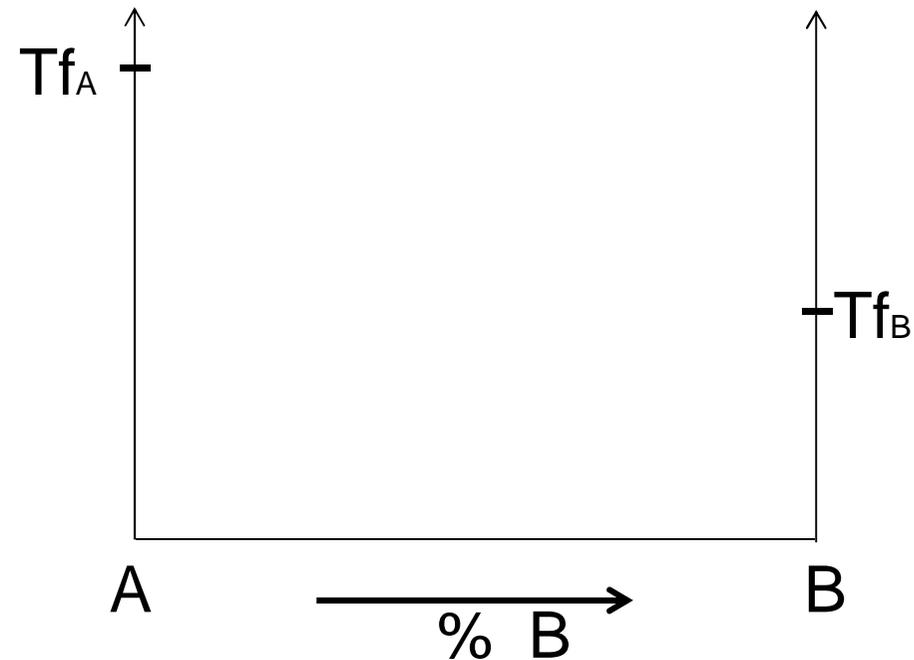
## II) Diagramme de phase

Pour un système binaire, un diagramme de phase est une représentation graphique des domaines de stabilité des phases et des conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de la température et de la composition.

# ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

## 1) Représentation graphique

Il s'obtient en portant en abscisse les concentrations des composants exprimées en pourcentage massique (% masse) ou molaire (% mole) et en ordonnée les températures exprimées en degré celcius ( $^{\circ}$  C).



## ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

### 2) Miscibilité totale des métaux A et B à l'état solide

#### a) Les conditions d'existence

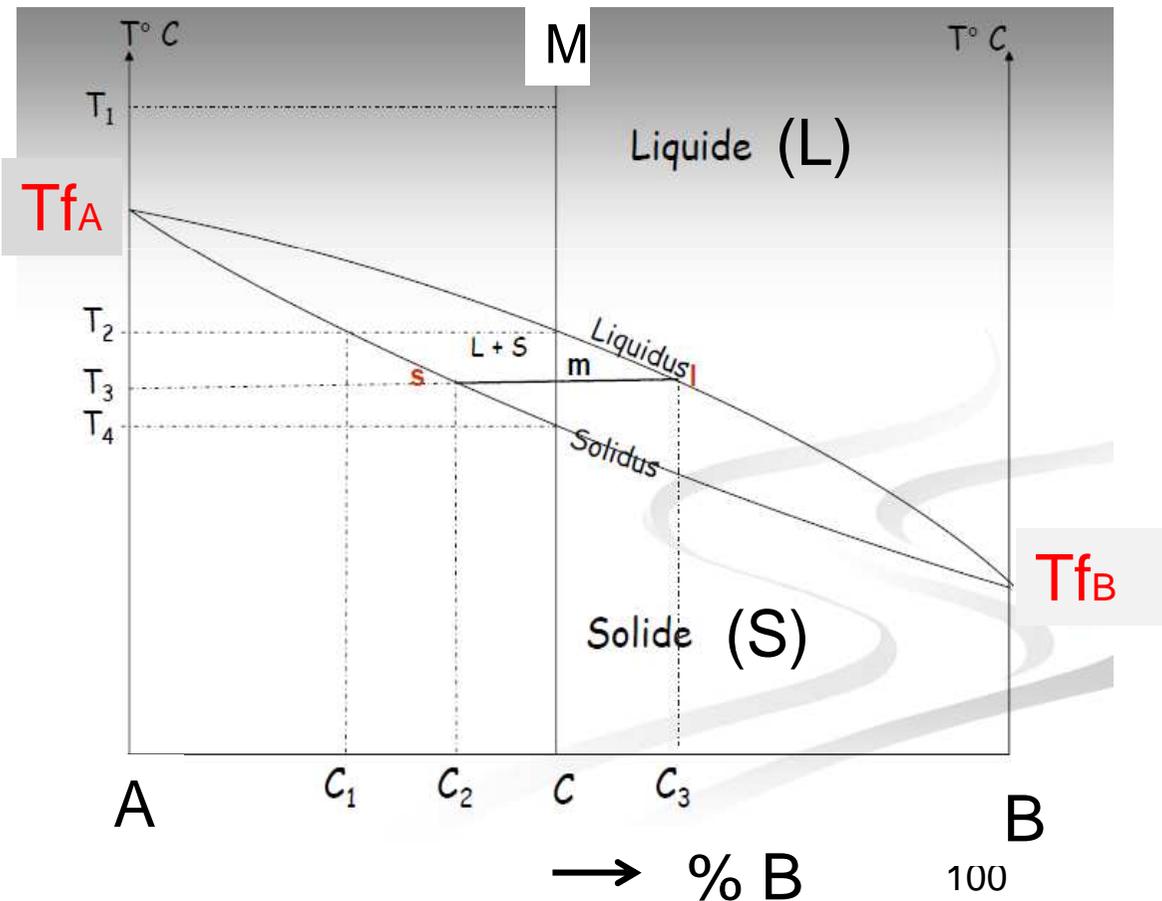
- Les deux métaux A et B doivent cristalliser dans le même réseau cristallin
  - Le rapport des rayons des deux métaux A et B doit être très proche de 1, une tolérance de 7% est admise :  $0,93 < RA/Rb < 1,07$
- Les deux métaux A et B doivent avoir des électronégativités voisines

**On obtient une solution solide continue de substitution**

# ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

## b) Représentation graphique

Une miscibilité totale des corps A et B à l'état solide entraîne l'existence d'une solution solide continue de substitution. Cette substitution est souvent désordonnée. Lorsqu'elle est ordonnée, on parle de **surstructure**.



## ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

### c) Détermination des proportions des phases

Les proportions du liquide L et du solide S dans le mélange M à T3 sont calculées à l'aide de **la règle des segments inverses ou des bras de levier**.

$$\% S = (C - C_3 / C_3 - C_2) * 100$$

$$\% S = m_l / m_s * 100$$

$$\% L = (C - C_2 / C_3 - C_2) * 100$$

$$\% L = m_s / m_l * 100$$

## ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

### 3) Miscibilité partielle des métaux A et B à l'état solide

Si A et B cristallisent dans le même réseau mais si le rapport  $R_A/R_B$  s'écarte des valeurs limites, on peut avoir des solutions solides partielles.

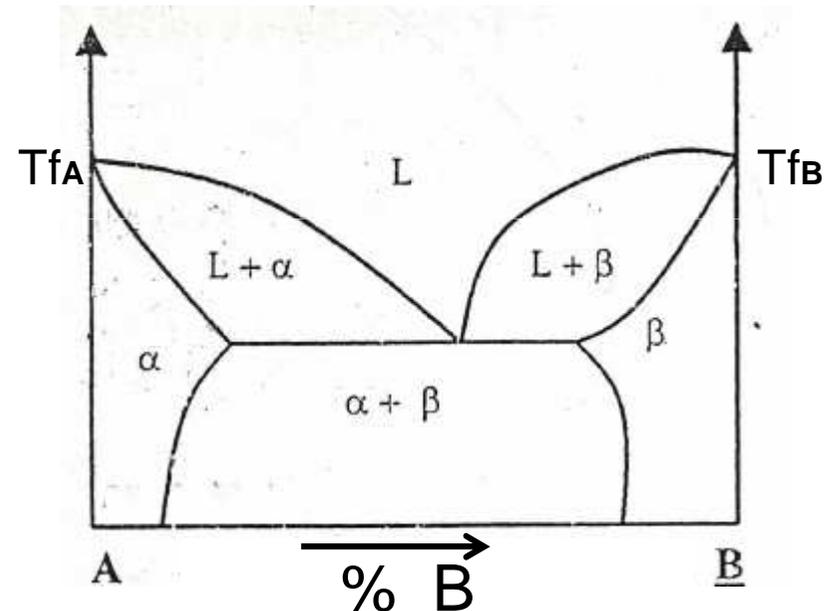
Elles sont de deux types :

- de **substitution** (comme dans la miscibilité totale)
- **d'insertion** dans ce cas le rapport  $R_A/R_B$  est très éloigné de 1, car l'un des éléments, B par exemple est très petit par rapport à A. Les atomes de B s'insèrent entre les atomes de A et occupent les lacunes du réseau de A.

## ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

### a) Représentation graphique

Lorsque A et B n'ont pas la même structure, il apparaît une lacune de miscibilité entre les deux solutions solides  $\alpha$  dérivant de A et  $\beta$  dérivant de B et ce, même si leurs rayons atomiques sont voisins.



Le domaine d'une solution solide partielle est délimité par le solidus et en dessous par des courbes appelées **Solvus**

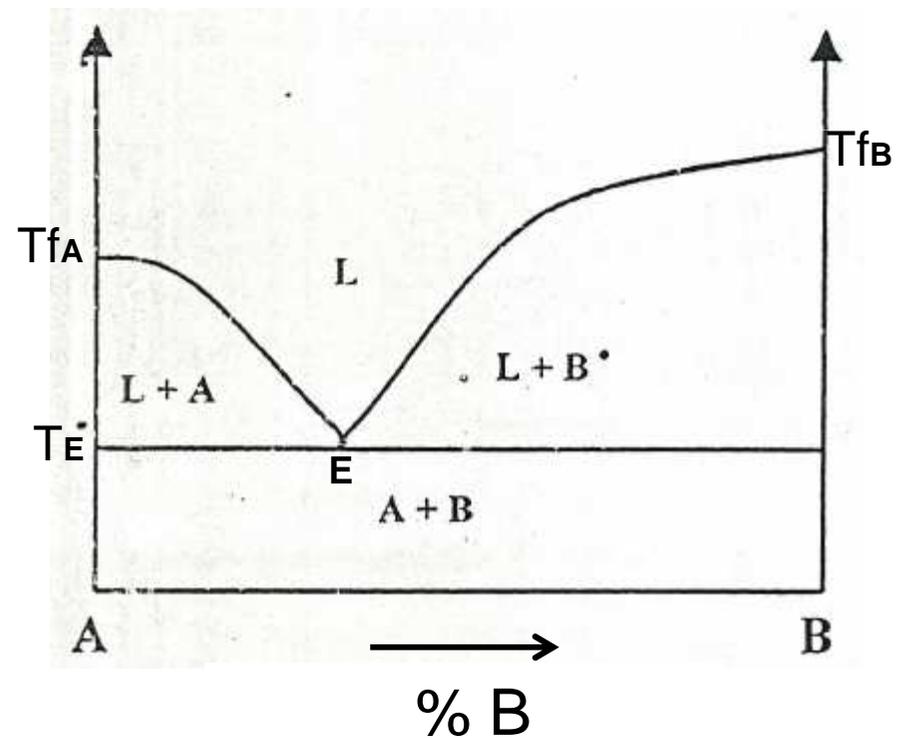
## ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

### 3) Miscibilité très faible des deux corps A et B à l'état solide

Au dessus du liquidus, tout est liquide.

Au dessous du solidus tout est solide.

Le solidus est constitué par une horizontale qui correspond à la température de solidification de l'eutectique.

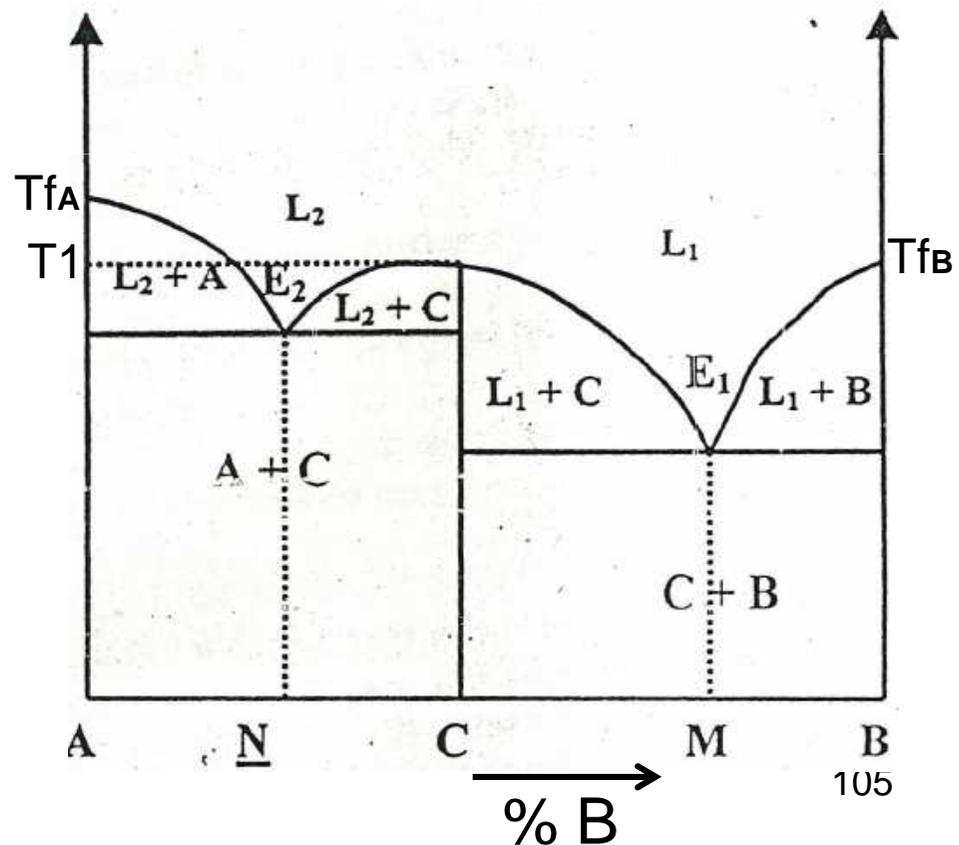


## ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

### 3) Miscibilité très faible des deux corps A et B à l'état solide

#### a) Un composé à fusion congruente

A et B donne un composé défini intermédiaire C. Ce nouveau composé est appelé composé à fusion congruente car il fond à la température  $T_1$  sans se décomposer. Le liquide obtenu lors de cette fusion et le solide de départ ont la même composition.

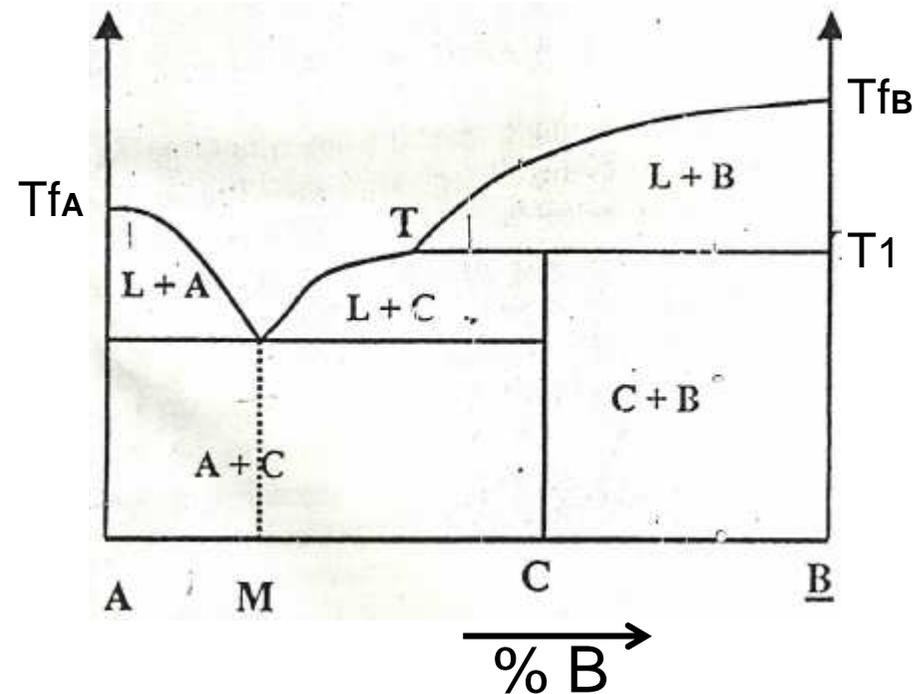


## ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

### 3) Miscibilité très faible des deux corps A et B à l'état solide

#### b) Un composé à fusion non congruente

A et B donne un composé défini intermédiaire C. Ce nouveau composé est appelé composé à fusion non congruente car il se décompose à la température  $T_1$  avant sa température de fusion en donnant un liquide et un autre solide, de composition différente de celle du solide initial.



# ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

## Chapitre 2 : Equilibre liquide - solide

Les équilibres isothermes ou invariants sont de deux types pour les systèmes binaires :

- **Les réactions de décomposition de type e**
- **Les réactions de formation de type p**

Ces réactions sont définies lors du refroidissement, c'est-à-dire lorsque l'on part de l'état liquide et que l'on passe progressivement à l'état solide

# ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

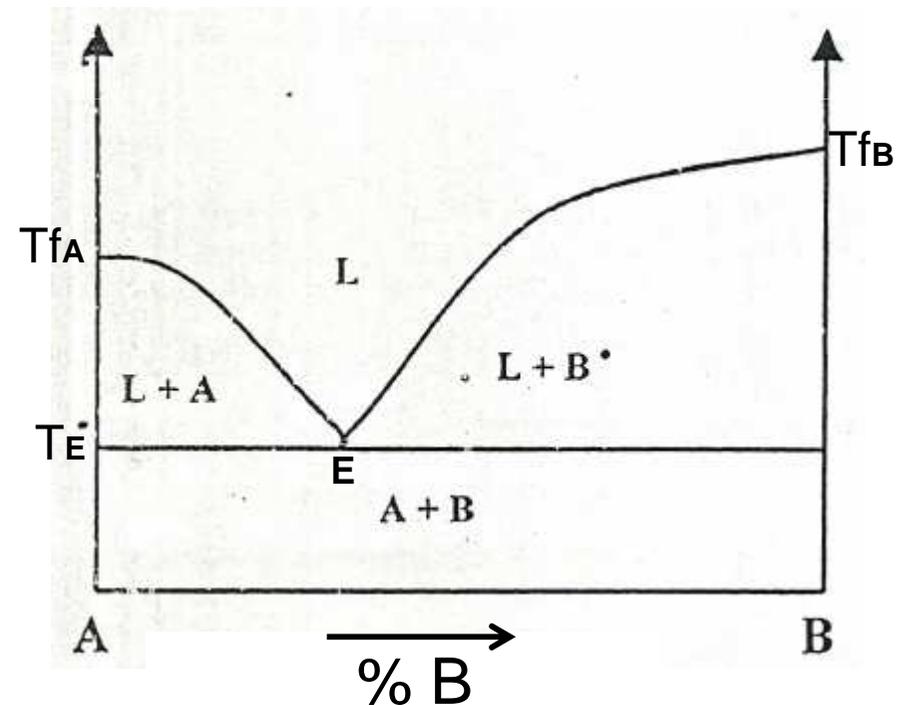
## Chapitre 2 : Equilibre liquide - solide

### I) Les réactions de décomposition de type e

#### 1) Réaction eutectique



Le mélange eutectique est un mélange qui cristallise à une température fixe tout comme un corps pur. Cette réaction a lieu tout le long du palier qui est dit palier eutectique.



# ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

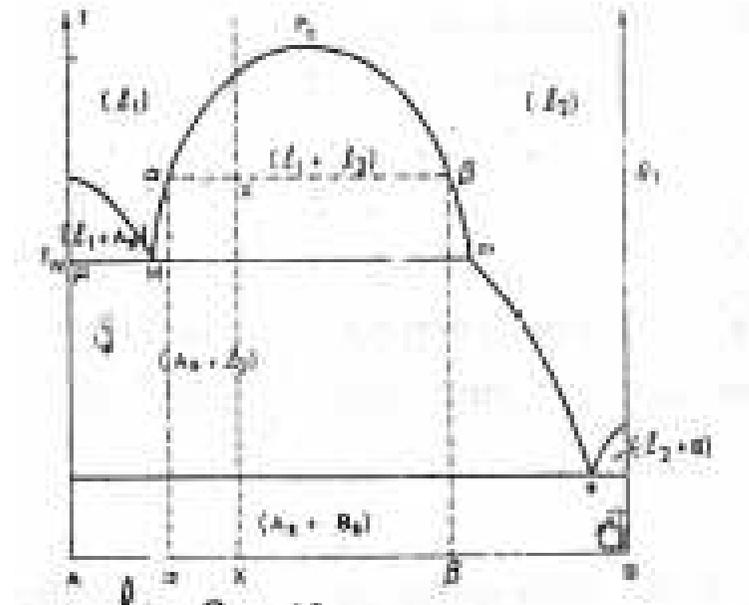
## Chapitre 2 : Equilibre liquide - solide

### 1) Les réactions de décomposition de type e

### 2) Réaction monotectique



Ce diagramme est caractérisé par un maximum de liquidus. La partie comprise entre le maximum du liquidus et le palier correspond à une lacune de miscibilité à l'état liquide.





# ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

## Chapitre 2 : Equilibre liquide - solide

### I) Les réactions de décomposition de type e

#### 4) Réaction eutectoïde



Comme toutes les réactions ayant une terminaison en oïde, cette réaction ne fait intervenir que des phases solides. Une phase solide se décompose en donnant deux autres phases solides.

# ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

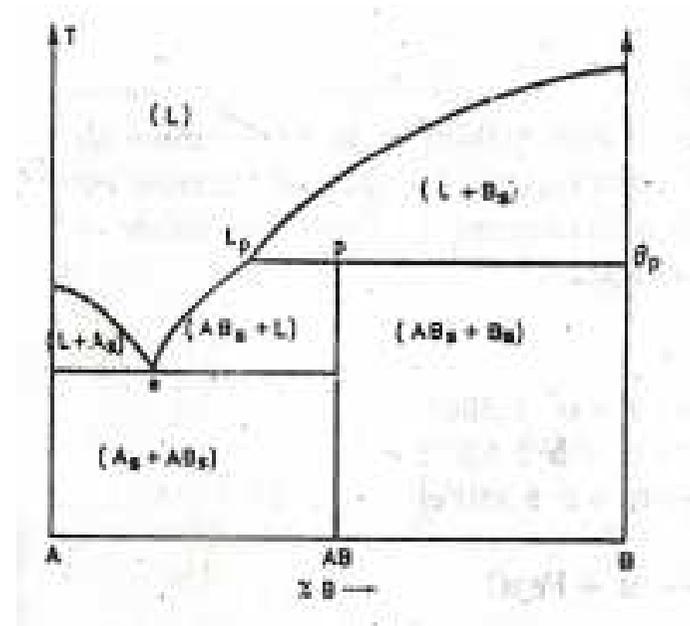
## Chapitre 2 : Equilibre liquide - solide

### II) Les réactions de formation de type p

#### 1) Réaction péritectique



Le diagramme de phase est caractérisé par une cassure ( $L_p$ ) dans le liquidus pour la température correspondant à la réaction invariante. Une phase liquide et une phase solide donne lieu au refroidissement à la formation d'une phase solide



# ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

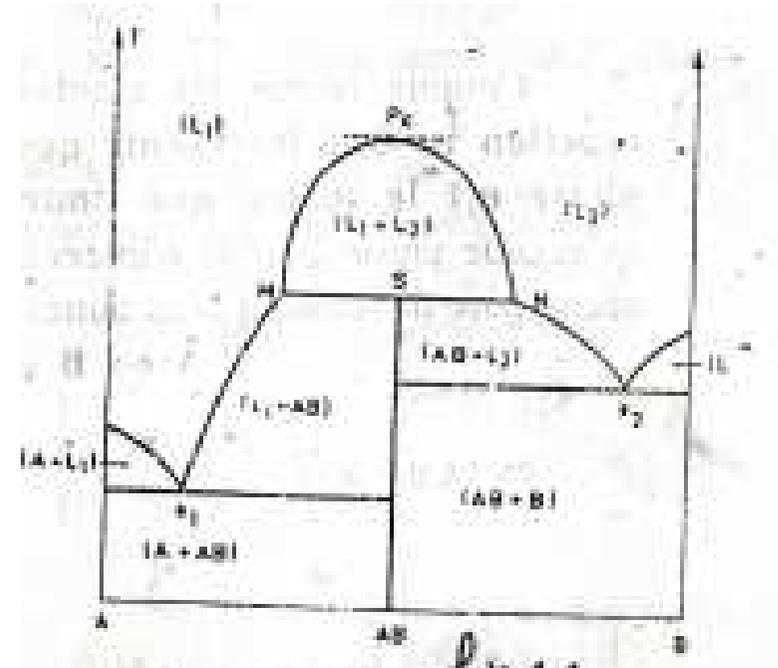
## Chapitre 2 : Equilibre liquide - solide

### II) Les réactions de formation de type p

#### 2) Réaction syntectique



Le diagramme de phase est caractérisé par un maximum du liquidus qui correspond à une lacune de miscibilité à l'état liquide. Les deux phases liquides donnent au refroidissement une phase solide.



# ECUE 2 : LES DIAGRAMMES BINAIRES D'ÉQUILIBRE ENTRE PHASES

## Chapitre 2 : Equilibre liquide - solide

### II) Les réactions de formation de type p

#### 3) Réaction péritectode



Deux phases solides donnent au refroidissement une phase solide.